



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Degradación y mineralización del  $\beta$ -naftol utilizando procesos avanzados de oxidación.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA

*LAURA ESMERALDA MORALES GALVÁN*

ASESOR: Q.B.P. MARÍA DEL ROCÍO  
RAMÍREZ SALGADO

COASESOR: M.E. VICTORIA ORALIA  
HERNÁNDEZ PALACIOS

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## *DEDICATORIAS*

*Con mucho cariño para todas las personas que estuvieron conmigo en esta etapa.*

A mi abuelita, María Guadalupe Arriola García, por todos sus cuidados y cariño, por enseñarme a ser una mejor persona cada día, aunque ya no este conmigo, siempre estará en mi corazón.

A mi abuelito Ernesto Galvan Doroteo por estar conmigo y motivarme a seguir adelante en todo momento.

A las personas que más amo y admiro en mi vida; mis padres Jaime Morales Espinoza y Ma. Elena Emelia Galván Arreola por el gran apoyo que me ha brindado durante todos mis estudios, por su paciencia, comprensión y todo el amor que me han dado, son un gran ejemplo y estoy agradecida por ser su hija.

## *AGRADECIMIENTOS*

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de pertenecer a la máxima casa de estudios del país, a través de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán y de la cual me siento muy orgullosa.

Gracias a mi asesora, la Q.B.P. María del Rocío Ramírez Salgado por brindarme su amistad durante este tiempo, por su paciencia, orientación y guía continua en este proyecto, pero sobre todo por la motivación, la confianza depositada y el apoyo recibido.

A mi coasesor la M.E. Victoria Oralia Hernández Palacios por el interés mostrado por mi trabajo y las sugerencias recibidas, por el apoyo y paciencia.

Al I.Q Daniel Mauricio Vicuña Gómez por ser un apoyo para mí, en todos los momentos difíciles y graciosos, por todos y cada uno de los consejos y sobre todo por ser mi amigo.

A mi familia, padres y hermanos por la educación y ejemplo, por estar ahí en las noches de trabajo y en los días de prisas, por entender y soportar, mis cambios de humor, por quererme y cuidarme.

A todos mis amigos que me apoyaron, Perla, Fabián, Nancy L., Gaby, A. Eduardo, Diego J., y también a todos los demás amigos y compañeros que no haya mencionado pero que compartieron buenos momentos durante mi estancia en la Facultad, pensando que al igual que yo fueron parte de mi vida

|  |    |
|--|----|
| Contenido  |    |
| Resumen.....   | 8  |
| 1. Introducción .....  | 9  |
| 2. Objetivos y justificación.....  | 10 |
| 2.1. Objetivo general .....  | 10 |
| 2.2. Objetivos particulares.....   | 10 |
| 2.3. Justificación .....   | 11 |
| 3. Marco teórico.....  | 13 |
| 3.1. Procesos avanzados de oxidación (PAO´s) .....   | 14 |
| 3.1.1. Ventajas del uso de los procesos avanzados de oxidación .....   | 17 |
| 3.2. Proceso Fenton.....   | 17 |
| 3.2.1. Ventajas del proceso Fenton .....   | 21 |
| 3.2.2. Desventajas del proceso Fenton .....  | 22 |
| 3.2.3. Parámetros que afectan el proceso Fenton .....  | 22 |
| 3.2.4. Alcances y limitaciones del proceso Fenton .....  | 23 |
| 3.2.5. Ruta mineralización del fenol por el proceso Fenton.....  | 24 |
| 3.2.6. Propuesta de la ruta de mineralización del $\beta$ -naftol .....  | 25 |
| 3.3. Procesos tipo Fenton.....   | 26 |
| 3.3.1. foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ ).....  | 27 |
| 3.3.2. Métodos electroquímicos (electro-Fenton y foto-electro-Fenton).....   | 29 |
| 3.4. Métodos de cuantificación para la degradación y la mineralización .....   | 29 |
| 3.4.1. Método de cuantificación para la degradación por fenoles totales (Folin-Ciocalteu).....   | 30 |
| 3.4.2. Método de cuantificación para la mineralización por carbono orgánico total (COT) (combustión húmeda de Walkley- Black (W-B))..... | 31 |
| 3.5. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton .....   | 31 |
| 3.5.1. Determinación espectrofotométrica de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....   | 31 |
| 3.5.2. Determinación espectrofotométrica de $\text{Fe}^{2+}$ .....   | 32 |
| 3.6. Características del $\beta$ -naftol .....   | 33 |
| 3.6.1. Efectos en la salud .....   | 34 |
| 4. Metodología .....   | 38 |

|   |    |
|---|----|
| 4.1 Materiales, reactivos y equipos.....  | 38 |
| 4.2. Establecimiento del método de cuantificación de la degradación de $\beta$ -naftol .....    | 39 |
| 4.3. Establecimiento del método de cuantificación de la Mineralización de $\beta$ -naftol ..... | 40 |
| 4.3.1. Desarrollo del método de combustión húmeda de Walkley-Black .....                        | 42 |
| 4.4. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton .....                          | 43 |
| 4.4.1. Determinación espectrofotométrica de peróxido .....                                      | 43 |
| 4.4.2. Determinación espectrofotométrica de hierro .....  | 43 |
| 4.5. Proceso Fenton.....  | 44 |
| 4.5.1. Optimización del proceso Fenton .....  | 44 |
| 4.5.1.1. Determinación de la concentración óptima de $H_2O_2$ .....                             | 44 |
| 4.5.1.2. Determinación de la concentración óptima de $Fe^{2+}$ .....                            | 45 |
| 4.5.1.3. Tiempo de reacción .....   | 45 |
| 4.5.2. Reacción Fenton- $\beta$ -naftol.....  | 45 |
| 4.6. Proceso foto Fenton.....   | 45 |
| 5. Resultados y análisis de resultados.....   | 47 |
| 5.1. Establecimiento del método de cuantificación de la degradación de $\beta$ -naftol .....    | 47 |
| 5.2. Establecimiento del método de cuantificación de la mineralización de $\beta$ -naftol ..... | 48 |
| 5.2.1. Optimización del método de combustión húmeda de Walkley-Black.....                       | 48 |
| 5.2.2. Desarrollo del método de combustión húmeda de Walkley-Black .....                        | 53 |
| 5.2.3. Tratamiento de residuos de Cromo.....  | 54 |
| 5.3. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton. ....                          | 54 |
| 5.3.1. Determinación espectrofotométrica de peróxido .....                                      | 54 |
| 5.3.2. Determinación espectrofotométrica de $Fe^{2+}$ .....                                     | 56 |
| 5.4. Proceso Fenton.....  | 58 |
| 5.4.1. Condiciones óptimas para el proceso Fenton .....   | 58 |
| 5.4.2. Proceso Fenton - $\beta$ -naftol.....  | 60 |
| 5.4.2.1. Degradación de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton .....                              | 60 |
| 5.4.2.2. Mineralización de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton .....                           | 61 |

|   |    |
|---|----|
| 5.4.2.3 Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton ..... | 63 |
| 5.5. Proceso foto Fenton.....   | 66 |
| 5.5.1. Degradación de $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton.....      | 66 |
| 5.5.2. Mineralización del $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton ..... | 68 |
| 6. Conclusiones.....  | 72 |
| Referencias .....   | 73 |
| Bibliografía .....  | 82 |

## Índice de Tablas

|   |           |
|---|-----------|
| Tabla 1. Poder oxidante de distintos agentes .....  | 15        |
| Tabla 2. Procesos avanzados de oxidación (Huang, 1999).....   | 16        |
| Tabla 3. Algunos compuestos orgánicos susceptibles a oxidación por el proceso Fenton (Bigda, 1995)..... | 21        |
| Tabla 4. Límites máximos permisibles de compuestos Fenólicos .....                                      | 36        |
| Tabla 5 Curva de calibración de fenoles totales(Folin-Ciocalteu) .....                                  | 39        |
| Tabla 6. Curva de calibración $Cr^{3+}$ .....   | 41        |
| Tabla 7. Curva de calibración $Cr^{6+}$ .....   | 41        |
| Tabla 8. Curva de calibración de carbono orgánico total (W-B) .....                                     | 42        |
| Tabla 9. Curva de calibración $H_2O_2$ -MVA .....   | 43        |
| Tabla 10. Curva de calibración Fe-(o-fenatrolina) .....   | 44        |
| Tabla 11. Variables del proceso Fenton .....  | 45        |
| <b>Tabla 12. Curvas de Calibración complejo de <math>\beta</math>-naftol-Folin-Ciocalteu.....</b>       | <b>47</b> |
| Tabla 13. Curva de calibración de $Cr^{3+}$ .....   | 49        |
| Tabla 14. Curva de calibración de $Cr^{6+}$ .....   | 50        |
| Tabla 15. Curvas de calibración de COT .....  | 53        |
| Tabla 16. Curvas de calibración $H_2O_2$ -MVA.....  | 55        |
| Tabla 17. Curvas de Calibración Fe-o-fenantrolina .....   | 57        |
| Tabla 18. Concentración óptima de $H_2O_2$ y $Fe^{2+}$ .....  | 59        |
| Tabla 19. Porcentaje de degradación de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton.....                        | 61        |
| Tabla 20. Porcentaje de mineralización de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton.....                     | 62        |
| Tabla 21. Porcentaje de $H_2O_2$ consumido en el proceso Fenton .....                                   | 63        |
| Tabla 22. Porcentaje de $Fe^{2+}$ en el proceso Fenton .....  | 65        |
| Tabla 23. Porcentaje de degradación de $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton .....                  | 66        |
| Tabla 24. Comparativo de la degradación de $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton. ....   | 67        |
| Tabla 25. Porcentaje de mineralización del $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton.....               | 68        |

|  |    |
|--|----|
| Tabla 26. Comparativo de la mineralización de $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton. .... | 69 |
|--|----|

#### Índice de Gráficas

|  |    |
|--|----|
| Gráfica 1. Espectro de absorción $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu .....                                     | 47 |
| Gráfica 2. Curvas de calibración del complejo $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu .....                        | 48 |
| Gráfica 3. Barrido de $Cr^{6+}$ y $Cr^{3+}$ .....  | 49 |
| Gráfica 4. Curva de calibración $Cr^{6+}$ .....  | 50 |
| Gráfica 5. Curva de calibración $Cr^{3+}$ .....  | 51 |
| Gráfica 6. Variación del exceso estequiométrico de $K_2Cr_2O_7$ .....                                      | 51 |
| Gráfica 7. Variación del tiempo de reacción .....  | 52 |
| Gráfica 8. Comparación de agitación Vs no agitación. ....  | 52 |
| Gráfica 9. Curvas de calibración COT (W-B) .....   | 54 |
| Gráfica 10. Espectro de absorción de $H_2O_2$ -MVA .....   | 55 |
| Gráfica 11. Curva de Calibración $H_2O_2$ -MVA.....  | 56 |
| Gráfica 12. Espectro de absorción de Fe-o-fenantrolina .....   | 56 |
| Gráfica 13. Curvas de calibración Fe-o-fenantrolina.....   | 57 |
| Gráfica 14. Concentración óptima de $H_2O_2$ y $Fe^{2+}$ .....   | 60 |
| Gráfica 15. Porcentaje de degradación de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton .....                        | 61 |
| Gráfica 16. Porcentaje de mineralización de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton .....                     | 62 |
| Gráfica 17. Porcentaje de $H_2O_2$ consumido en el proceso Fenton .....                                    | 64 |
| Gráfica 18. Porcentaje de $Fe^{2+}$ en el proceso Fenton .....   | 65 |
| Gráfica 19. Porcentaje degradación de $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton.....                       | 67 |
| Gráfica 20. Comparativo de la degradación de $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton. ....    | 68 |
| Gráfica 21. Porcentaje de mineralización del $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton.69                  |    |
| Gráfica 22. Comparativo de la mineralización de $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton. .... | 70 |

#### Índice de Figuras.

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Esquema modificado de la ruta de mineralización de Fenol (Mousset, 2016)..... | 25 |
| Figura 2. Propuesta de ruta de mineralización de $\beta$ -naftol .....                  | 26 |
| Figura 3. Procesos tipo Fenton (Soon, 2011).....  | 27 |
| Figura 4. Diagrama del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton (Cáceres, 2002)..... | 28 |
| Figura 5. Oxidación de fenoles (Huang D. O., 2005) .....                                | 30 |
| Figura 6. Complejo coloreado de $Fe^{2+}$ -o-fenantrolina .....                         | 32 |
| Figura 7. $\beta$ -naftol (Lewis, 2007) .....   | 33 |



## Resumen

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) son métodos utilizados en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos. En este proyecto se estudiaron los procesos Fenton y foto-Fenton, como métodos para degradar y mineralizar  $\beta$ -naftol.

La determinación de la mineralización, se realizó por el método de combustión húmeda de Walkley-Black de cuantificación de carbono orgánico total, el cual se optimizó variando la concentración de  $K_2CrO_7$ , tiempo de reacción y agitación, con la finalidad de mejorar la eficacia del método, siendo las mejores condiciones: 50% de exceso estequiométrico de  $K_2CrO_7$ , 30 minutos de reacción y agitación.

También, se realizó el seguimiento de la reacción Fenton determinando las concentraciones óptimas de  $H_2O_2$  y de  $Fe^{2+}$ , las cuales fueron: exceso estequiométrico del 100% de  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  en una relación 5:1 y 70 minutos de reacción.

La degradación de  $\beta$ -naftol se determinó por el método de Folin-Ciocalteu, de cuantificación de fenoles totales, los resultados obtenidos mostraron un máximo de 85.37% por el proceso Fenton y de 92.23% por el proceso foto-Fenton.

La mineralización de  $\beta$ -naftol se determinó por el método de combustión húmeda de Walkley-Black obteniendo un 89.29 % por el proceso Fenton y un 94.27% por el proceso foto-Fenton.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los procesos utilizados son una opción viable para el tratamiento de residuos de  $\beta$ -naftol.

## 1. Introducción

En México, el proceso de industrialización ha avanzado rápidamente en diferentes sectores, lo cual ha generado una producción creciente y variada de residuos peligrosos.

La falta de infraestructura para el manejo de los residuos peligrosos en algunas zonas, asociada a conductas irresponsables, ha traído consigo que gran número de residuos se viertan en el drenaje, en barrancas, en tiraderos de basura o que se almacenen en condiciones inapropiadas.

Para la solución de este problema ambiental generado por los residuos peligrosos, se han implementado procesos avanzados de oxidación (PAOs), en los cuales el mecanismo de oxidación depende de la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), con el objetivo de conseguir una degradación completa para producir  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , ofreciendo una alternativa para el tratamiento de aguas altamente contaminadas con sustancias tóxicas o no biodegradables.

Dentro de los procesos avanzados de oxidación destaca el proceso Fenton, el cual consiste en la oxidación del contaminante por la acción del peróxido de hidrógeno con hierro, en medio ácido. También se ha estudiado el incremento del poder oxidativo de la reacción de Fenton empleando radiación UV/Vis, lo que se conoce como proceso foto-Fenton.

Para evaluar la efectividad del proceso se eligió el  $\beta$ -naftol ya que es un compuesto orgánico presente en muchos procesos industriales (tintes y pigmentos, antisépticos, desinfectantes, en la industria del caucho sintético, perfumes etc.); así como por su toxicidad y por lo tanto merece una atención especial.

En este trabajo se presentan las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la **degradación y la mineralización del  $\beta$ -naftol** a través de la determinación de fenoles totales y carbono orgánico total.

## 2. Objetivos y justificación

### 2.1. Objetivo general

Evaluar la degradación y la mineralización del  $\beta$ -naftol a través de un proceso avanzado de oxidación (Fenton), encontrando las condiciones más adecuadas del mismo, como ejemplo del tratamiento de un residuo peligroso y una aportación para su aplicación en aguas residuales.

### 2.2. Objetivos particulares

- Determinar la concentración de  $H_2O_2$ , la concentración de  $Fe^{2+}$  y el tiempo de reacción que presenten una mayor eficiencia para la mineralización del  $\beta$ -naftol utilizando el método Fenton.
- Determinar el porcentaje de degradación del  $\beta$ -naftol a través del método de Folin-Ciocalteu para la determinación de fenoles totales, como seguimiento del proceso Fenton.
- Determinar el porcentaje de mineralización del  $\beta$ -naftol, cuantificando el  $CO_2$  por el método de carbono orgánico total (COT) de Walkley-Black.
- Aplicar las mismas condiciones del proceso Fenton al  $\beta$ -naftol, utilizando radiación visible (foto-Fenton) para comparar la eficiencia de la mineralización.

### 2.3. Justificación

La mayoría de los procesos y desarrollos tecnológicos buscan una mayor eficiencia y productividad en la industria, esto genera una gran cantidad de residuos tóxicos y peligrosos. Sin embargo, el tratamiento de efluentes que contienen dichos contaminantes es un problema por resolver, ya que generalmente, las industrias vierten sus aguas residuales al cauce público, al mar o a la red de alcantarillado urbano. Son pocas las industrias que realizan el reciclaje de estas aguas para reutilizarlas en algún otro punto del proceso industrial o bien para utilizarlas como agua de riego, etc.

Actualmente los tratamientos para la eliminación de compuestos orgánicos como incineración, adsorción, intercambio iónico, ceramización, vitrificación, sistemas mixtos etc. están muy lejos de una solución satisfactoria ya que generan residuos secundarios. (Elias, 2012)

Los métodos utilizados para tratar aguas contaminadas (cloración, ozonización radiación ultravioleta etc.), son costosos y las empresas no están dispuestas a asumir los costos, por lo que, se requiere de una tecnología eficaz con la que se alcance una mineralización de los compuestos orgánicos tóxicos para reducir la contaminación generada (Elias, 2012). Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) son métodos utilizados en la degradación de diferentes contaminantes orgánicos basados en la oxidación de los compuestos, son efectivos y de bajo costo.

En este proyecto se estudiaron los procesos Fenton y foto-Fenton utilizando el  $\beta$ -naftol debido a que es un compuesto tóxico presente en muchos procesos industriales.



# MARCO TEÓRICO

### 3. Marco teórico

El uso de agua en la industria y en la sociedad genera grandes cantidades de agua residual; como resultado, es de vital importancia la recuperación y reutilización de este recurso natural, para disminuir las necesidades de abastecimiento y reducir los costos de producción.

La contaminación del agua por la presencia de agentes tóxicos como hidrocarburos, plaguicidas y otras sustancias constituye un problema ambiental de primer orden.

En la actualidad uno de los tratamientos utilizados para el agua contaminada es la mineralización de contaminantes orgánicos

Se define la mineralización como la degradación completa de un compuesto orgánico, hasta sus constituyentes minerales, en donde el carbono orgánico se oxida hasta  $\text{CO}_2$ . Dado que la descomposición de un sustrato orgánico tiene como productos principales  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , la detección de  $\text{CO}_2$  puede utilizarse como un indicador preciso.

A través de los estudios de mineralización se puede determinar la susceptibilidad a la descomposición de compuestos orgánicos naturales y sintéticos.

- Residuos y su clasificación

La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) define: "Un residuo es un material o producto cuyo propietario o poseedor desecha y que se encuentra en estado sólido o semisólido, o es un líquido o gas contenido en recipientes o depósitos, y que puede ser susceptible de ser valorizado o requiere sujetarse a tratamiento o disposición final." (LGPGIR, 2014)

Los residuos se clasifican en:

- Residuos peligrosos

Son aquellos que posean algunas de las características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o que contengan agentes infecciosos que les confieran peligrosidad; así como envases, recipientes, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio.

- Residuos de manejo especial

Son aquellos generados en los procesos productivos, que no reúnen las características para ser considerados como peligrosos o como residuos sólidos urbanos, o que son producidos por grandes generadores de residuos sólidos urbanos.

- Residuos sólidos urbanos

Son los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes y empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos.

### 3.1. Procesos avanzados de oxidación (PAO's)

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos.

La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas, para las cuales, la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca el agua como un bien preciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas contaminadas con altas concentraciones de pesticidas, metales pesados y colorantes, entre otros contaminantes.

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías, como son los procesos avanzados de oxidación.

Históricamente, se han empleado distintos procesos para el tratamiento de aguas residuales, para la purificación y desinfección de aguas. En muchos casos las aguas contaminadas por las actividades del ser humano pueden ser tratadas con tratamientos convencionales, como son los biológicos, la adsorción con carbón activo u otros materiales, la oxidación térmica, la cloración, la floculación precipitación, la ósmosis inversa, etc. Sin embargo, hay casos en la que los procesos convencionales no son adecuados para alcanzar las regulaciones internacionales, locales o el grado de pureza deseado. En estos casos, se hace necesario utilizar tratamientos **alternativos** como los llamados "Procesos avanzados de oxidación" (PAO's) (Litler, 2010) (Andreozzi R. C., 1999) (Blanco & Malato, 1996) (Brillas & Garrido, 2008).

Las PAO's se basan en procesos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (EEUU. Patente nº 16251R-981004, 1998). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores (Huang C. Z., 1999) (Knag, 1987) (Glaze, 1987), quienes definieron los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas.

Los procesos avanzados de oxidación (PAO's) constituyen una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de diversas industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.) (Brillas Garrido, 2008) (De Laat, 1999) (Domènech, "Procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes, 2004) (Garces Giraldo & Mejía Franco, 2004) (Garces Giraldo, 2005) (Giraldo, 2005).

Los procedimientos avanzados de oxidación (PAO's) se definen como "aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ), en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio" (Nesheiwat & Swanson, 2000), los cuales se usan en reacciones de oxidación para degradar los compuestos contaminantes de tipo orgánico por rompimiento de los enlaces carbono-hidrógeno o por adición de centros no saturados o aromáticos (Pignatello, 2006) (Wang, 1999).

El objetivo de los procesos avanzados de oxidación es la mineralización completa de contaminantes de tipo orgánico hasta generar  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en condiciones ambientales de temperatura y presión (Brillas E., 1998). Algunos agentes oxidantes se presentan en la Tabla 1.

Los procesos avanzados de oxidación más comunes utilizan combinaciones de ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radiación ultravioleta y fotocátalisis.

| Agente Oxidante       | Poder Oxidante<br>$E^\circ(\text{V}, 25^\circ\text{C})$ |
|-----------------------|---|
| Flúor                 | 3.03  |
| Radical hidroxilo     | 2.80  |
| Oxígeno atómico       | 2.42  |
| Peróxido de hidrogeno | 2.07  |
| Permanganato          | 1.68  |
| Dióxido de cloro      | 1.57  |
| Ácido hipocloroso     | 1.49  |
| Cloro                 | 1.36  |
| Bromo                 | 1.09  |
| Yodo                  | 0.54  |

Tabla 1. Poder oxidante de distintos agentes  
(Nesheiwat & Swanson, 2000)



En la Tabla 2 se presenta una clasificación de PAOs. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante de los procesos avanzados de oxidación es su baja selectividad; lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales.

| Procesos homogéneos   |   | Procesos heterogéneos  |
|---|---|--|
| Sin aporte externo de energía   | Con aporte externo de energía   |  |
| -Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /HO)   | -Energía procedente de radiación ultravioleta (UV).   | -Ozonización catalítica (O <sub>3</sub> /Cat)                                    |
| -Ozonización con peróxido de hidrogeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HO) | -Ozonización y radiación ultravioleta (O <sub>3</sub> /UV)  | -Ozonización Fotocatalítica (O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV)               |
| -Peróxido de hidrogeno y catalizador (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> )   | -Peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)                       | -Fotocatálisis heterogénea (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV) |
|   | Ozono, peróxido de hidrogeno y radiación ultravioleta (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV) |  |
|   | -foto-Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)  |  |
|   | -Energía procedente de ultrasonido (US).  |  |
|   | -Ozonización y ultrasonidos (O <sub>3</sub> /US)  |  |
|   | -Peróxido de hidrogeno y ultrasonidos (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -US)                                 |  |
|   | -Electroquímica oxidación electroquímica  |  |
|   | -Oxidación anódica  |  |
|   | -Electro-Fenton   |  |

Tabla 2. Procesos avanzados de oxidación (Huang, 1999)

Cada vez es más común la presencia de compuestos persistentes en las aguas de consumo, aguas superficiales o en los efluentes de las depuradoras (Ikehata K.,2008) siendo ésta una prueba fehaciente de la necesidad de procesos intensivos en la destrucción de sustancias contaminantes.

En las últimas décadas las tecnologías de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficaz en la destrucción de sustancias tóxicas, incluyendo las orgánicas, inorgánicas o patógenas (Comninellis C., 2008) (Sirtori C., 2009).

### 3.1.1. Ventajas del uso de los procesos avanzados de oxidación

Los PAO's presentan ciertas ventajas respecto a otros procesos de tratamiento, a continuación, se mencionan algunas de ellas (Doménech X., 2001):

- Además de cambiar la fase del contaminante, lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Usualmente no generan residuos semisólidos o sólidos que, a su vez, requieran de un proceso de tratamiento o disposición.
- Útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración, inclusive partes por billón.
- No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados en post-tratamientos alternativos, como la desinfección.
- Mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- Requieren menor consumo de energía que otros métodos.
- Eliminan efectos de desinfectantes y oxidantes residuales, como el cloro, sobre la salud.
- La eficiencia de estos procesos radica en que poseen una mayor velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales.
- Esta especie ( $\text{HO}\cdot$ ) posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6$  -  $10^{12}$  veces más rápido que agentes oxidantes alternativos como el  $\text{O}_3$ .

### 3.2. Proceso Fenton

Este proceso se desarrolló en 1894 cuando Henry J. Fenton mencionó que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede ser descompuesto catalíticamente por sales de  $\text{Fe}^{2+}$  para oxidar ácido tartárico a ácido hidroximaléico (Pignatello, 2006)

La reacción se realizó sin necesidad de operar a altas temperaturas o presiones, lo cual implicó disminuciones importantes en los costos de los procesos de tratamiento utilizados hasta entonces. Más tarde demostró que otros hidroxácidos también se oxidan en presencia de estos reactivos.

Del mismo modo, cuatro años después se observó que el ácido glucónico con el reactivo de Fenton se degrada vía descarboxilación oxidativa a arabinosa. Tiempo después se propuso un mecanismo de esta reacción por Haber-Weiss, 1934 quien reveló que el agente efectivo en éste es el radical hidroxilo un intermediario activo con un gran poder oxidante (Domenéch X., 2001).

La formación de radicales  $\text{HO}\bullet$ , en el reactivo de Fenton activa la polimerización de olefinas a través de la adición del radical  $\text{HO}\bullet$  a los dobles enlaces (Baxendale, 1946) (Jayson, "Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution", 1973) (Modirshahla, 2007) (Gómez-García, 2009).

Walling, 1975, publicó un artículo sobre los grupos de investigación dedicados a la oxidación de compuestos orgánicos por Fenton que promueven la vía del radical libre. Desde entonces se ha despertado un gran interés, ya que es muy útil para oxidar contaminantes refractarios<sup>1</sup> que son recalcitrantes a otros medios de tratamiento, además es empleado para contaminantes a muy bajas concentraciones, por ejemplo, partes por billón (ppb)

El reactivo de Fenton o proceso Fenton se define como un proceso avanzado de oxidación (PAO) o tecnología avanzada de oxidación (TAO) es decir, un proceso que involucra la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés "Reactive Oxygen Species") en el cual los radicales hidroxilos ( $\text{HO}\bullet$ ) son los principales oxidantes implicados, que descomponen o mineralizan compuestos orgánicos. Este método consiste en una mezcla de dos soluciones, una de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la otra del metal de transición. Generalmente son empleadas por su costo, disponibilidad y mayor eficiencia las sales de  $\text{Fe}^{2+}$ , en particular el sulfato ferroso.

Numerosos iones metálicos y sus complejos, en sus estados de oxidación más bajo como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , entre otros, tienen características catalíticas, por lo tanto, las mezclas de estos compuestos metálicos en solución con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se les ha llamado reactivos "tipo Fenton". El peróxido de hidrógeno también se descompone con  $\text{Fe}^{3+}$  para generar ROS, esta reacción es denominada tipo Fenton. Los ROS generadas mediante el reactivo de Fenton son: el radical hidroxil ( $\text{HO}\bullet$ ), el radical perhidroxilo ( $\text{HO}_2\bullet$ ), el radical superóxido ( $\text{O}_2\bullet$ ) y el radical peroxilo ( $\text{R-OO}\bullet$ ).

El proceso Fenton consiste en la adición de la sal de un metal de transición, comúnmente iones de hierro (ion ferroso  $\text{Fe}^{2+}$ ) (Solís, 2014), en un medio ácido, a presión atmosférica y temperatura entre 20 y 40 °C, para promover la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en radicales  $\text{HO}\bullet$ , el cual se forma de acuerdo con el siguiente sistema de reacciones complejas en soluciones acuosas (Pignatello, 2006).

---

<sup>1</sup> Contaminantes refractarios: Son contaminantes resistentes a tratamientos convencionales; pre-sedimentación, coagulación, floculación, clarificación, filtración y desinfección. Algunos ejemplos de estos son los surfactantes, fenoles, colorantes y pesticidas.



Los radicales hidroxilos son generados rápidamente por la Ecuación 1, en las reacciones antes mencionadas, los ciclos de hierro entre  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  funcionan como catalizador.

La reacción neta de las Ecuaciones 2-6 es la descomposición del peróxido en presencia de hierro (Umar, 2010).

La reacción se efectúa en condiciones ácidas ya que es necesaria para la descomposición del peróxido de hidrógeno (Ecuación 8)



Los radicales  $\text{HO}\bullet$  producidos inician una oxidación de compuestos orgánicos (RH) y producen radicales orgánicos altamente reactivos ( $\text{R}\bullet$ ) los cuales pueden seguir oxidándose adicionalmente (Umar, 2010), como se muestra en la Ecuación 9.



Los radicales libres orgánicos se forman como intermediarios transitorios, los cuales se pueden oxidar adicionalmente a productos más estables por el hierro, oxígeno, peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilos (Hermosilla, 2009)(Ecuaciones 10-12).



Las reacciones de los compuestos orgánicos con  $\text{HO}\bullet$  forman radicales centrados en carbono. La velocidad de generación de radicales está determinada por la

reacción del  $\text{Fe}^{2+}$  con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones  $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$  están en el intervalo 1:5 ya que, para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es demasiado baja.

Otra característica relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio.

El pH óptimo se sitúa entre 3-6 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales (Ecuación 13).

Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico. A  $\text{pH} < 3$ , la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de altas concentraciones, se requiere controlar el pH de forma permanente con el consiguiente coste de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción (Bigda, 1995)



Los intermediarios orgánicos producidos pueden continuar reaccionando hasta la descomposición o la mineralización, obteniendo  $\text{CO}_2$  y agua.

Como se indica en la Tabla 3, existen una gran variedad de compuestos orgánicos susceptibles al ataque con el reactivo Fenton (Bigda, 1995) (Nesheiwat & Swanson, 2000). Algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas más elevadas para su oxidación. Por ejemplo, el benceno o el fenol se oxidan con relativa facilidad, mientras que los derivados clorados son menos reactivos y demandan mayor tiempo para su tratamiento o temperaturas más elevadas. En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede oxidarse alterando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. Las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad.

| Ácidos  | Alcoholes                                   | Aldehídos   | Aromáticos  | Aminas   | Otros  |
|---|---|---|---|--|--|
| <i>Cadena abierta:</i><br>Fórmico<br>Propiónico | <i>Cadena abierta:</i><br>Metanol<br>Etanol | <i>Cadena abierta</i><br>Formaldehído<br>Acetaldehído | <i>Mono cíclicos</i><br>Benceno<br>Fenol            | <i>Cadena abierta</i><br>Dietilamina<br>Dimetilformamida | Éteres: THF<br>Organoclorados: Tetr<br>acloruro de carbono<br>Cloroformo |
|   | i-propanol                                  | i-<br>butiraldehído                                   | Hidroquinona  | n-Propilamina  |  |
| <i>Monosustituidos:</i>                         | t-butanol<br><i>Cíclicos:</i>               | Glioxal<br><i>Cíclicos:</i>                           | <i>Policíclicos:</i>                                | propilendiamina<br><i>Cíclicos:</i>                      | Tricloroformo<br>Cetonas: Metil etil<br>cetona                           |
| Láctico   | Fenil<br>metanol<br>(bencilico)             | Benzaldehído  | Tolueno   | Anilina  | Dihidroxicetona  |
| Málico  |   |   | Xileno<br>Hidrocarburos<br>poliaromaticos<br>(HAPs) |  | Metiletilcetona<br>quinona, hidroxiquino<br>na                           |
| <i>Polisustituidos:</i><br>Glucónico            | <i>Poliholes:</i><br>Etilenglicol           | <i>Sustituidos:</i><br>Tricloro<br>acetaldehído       | <i>Sustituidos</i><br>Clorobencenos                 | <i>Derivados</i><br>Ácido<br>etilendinitrilo             | Varios<br>Antraquinona   |
| Tartárico                                       | Glicerol                                    |   | Clorofenoles  | Explosivos<br>(RDX<br>Aciclonita)                        | Pigmentos(mono y<br>diaz)  |
|   | Propilendiol                                |   | Trinitrotolueno<br>p-nitrofenol                     |  |  |

Tabla 3. Algunos compuestos orgánicos susceptibles a oxidación por el proceso Fenton (Bigda, 1995)

### 3.2.1. Ventajas del proceso Fenton

- El Fe<sup>2+</sup> es muy abundante y no presenta toxicidad, además puede ser recuperado
- El peróxido de hidrogeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.
- No se forman compuestos clorados, como en otros procesos oxidativos, que utilizan hipoclorito de sodio
- Fácil diseño de reactores para la aplicación tecnológica.
- No existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.
- Este proceso se ha empleado como uno de los mejores métodos para el control de contaminantes orgánicos, y es considerado económico y ambientalmente adecuado (Domenéch X.,2001)

### 3.2.2. Desventajas del proceso Fenton

El uso del reactivo Fenton como catalizador homogéneo tiene desventajas como las siguientes (Morales Perez, 2013)(Domenech X.,2001)

- Un intervalo muy limitado de pH (2.5-3.5). Si el pH es demasiado alto ( $\text{pH} > 5$ ), el Fe precipita como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en oxígeno.
- Para operar en condiciones de pH neutro es necesario el empleo de agentes quelantes incrementando los costos de operación.
- Al final del tratamiento, el catalizador se precipita con un agente floculante, lo que provoca la pérdida del hierro en forma de lodos ácidos y a su vez se genera un problema de manejo de este residuo.

### 3.2.3. Parámetros que afectan el proceso Fenton

Los principales factores que influyen para que el proceso sea más eficiente en el tratamiento de aguas al aplicar el proceso Fenton son: temperatura, pH concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , concentración de hierro, relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  y tiempo de reacción, los cuales deben ser controlados para obtener condiciones óptimas del proceso. A continuación, se describe con mayor detalle cada uno de ellos (Umar, 2010).

#### ➤ Temperatura

La velocidad del proceso Fenton se incrementa con el aumento de la temperatura; sin embargo, cuando la temperatura aumenta arriba de 40 ó 50°C la eficiencia decrece. Lo anterior se debe a que se acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua (Kang, 2000) .

#### ➤ pH

El sistema Fenton depende del pH del medio de reacción. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 3,0; a pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; la formación de complejos de hierro se inicia para  $\text{pH} > 4,0$ ; a pH excesivamente bajos ( $\text{pH} < 2,0$ ), se produce la formación de  $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$  que reacciona muy lentamente con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  obstaculizando la generación de  $\text{HO}\cdot$  (Gallard P. , 1998), además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro (García, 2007) (Kim, 1998) (Zhao, 2010) (Umar, 2010).

➤ Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juega un papel importante en la eficiencia del proceso de degradación. En general, se ha observado que el porcentaje de degradación de los contaminantes se incrementa con un aumento de la concentración del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo, se debe tener cuidado al seleccionar la concentración, ya que puede actuar como inhibidor de los radicales hidroxilos generados, cuando se encuentra en gran exceso (Solis López, 2009) (Rossetti G. , 2001).

➤ Concentración del ion ferroso

La velocidad de degradación se incrementa con el aumento de la concentración del ion ferroso, por otra parte, un gran incremento en la concentración del ion ferroso disminuye la mineralización debido a la posible formación de complejos con el compuesto orgánico. (Hanna K., 2008) (Sun S.P., 2011).

➤ Relación Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influye fundamentalmente sobre la eficiencia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta la velocidad de reacción, ambas tienden a aumentar con el incremento de la concentración de reactivos (Pignatello J.,2006) (Neyens E.,2003) (Parag R. C., 2004).

Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente los excesos de ión ferroso y de peróxido de hidrogeno dan lugar a reacciones indeseables. Varios investigadores han encontrado que la relación entre peróxido y ión ferroso recomendada es de 5:1 (Arslan-Alaton I., 2009) (Garcia, 2007)(Pignatello J.,2006)(Pérez M., 2002) (Torrades F., 2001) (Kuo, 1992).

➤ Tiempo de reacción

Para los residuos más complejos o más concentrados, la reacción puede durar varias horas; sin embargo, los tiempos de reacción típicos son de alrededor de 30-60 minutos. (Solis López, 2009).

### 3.2.4. Alcances y limitaciones del proceso Fenton

El tratamiento químico de contaminantes orgánicos utilizando el reactivo Fenton es una alternativa económica y efectiva con un gran potencial de aplicación; ha llevado a buenos resultados en la degradación de compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados (PCBs), nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído (Bigda R. J., 1995)



Puede descomponer disolventes utilizados para limpieza en seco, decolorar aguas residuales contaminadas con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su demanda química de oxígeno (DQO) (Carneiro P. , 2007) (Nuñez L. G.-H., 2007). También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados (Safarzadeh-Amiri, 1996)

Sin embargo, y a pesar de la gran variedad de compuestos orgánicos que son susceptibles a la oxidación con el reactivo Fenton, algunos compuestos son más refractarios que otros, requiriendo de temperaturas mayores para su oxidación.

En muchos casos, un substrato orgánico aparentemente refractario al tratamiento puede ser oxidado modificando las condiciones de temperatura, pH o concentración de catalizador. En conclusión, las condiciones óptimas del tratamiento dependerán necesariamente de cada efluente en particular, su composición y toxicidad (Nesheiwat F. K., 2000).

Uno de los métodos de detección utilizado para la evaluación de la mineralización durante el proceso de degradación de los contaminantes, es el carbono orgánico total (COT), (Fernando S., 2000) (GilPavas, 2011) (J. Farias, 2009) (García-Gómez C., 2011) (Herrera, 2011) (Fernandez, 2007) (Ainhoa Rubio-Clemente, 2014) (Hernandez, 2005).

### 3.2.5. Ruta mineralización del fenol por el proceso Fenton

Se han realizado estudios de mineralización de diferentes compuestos por medio del proceso Fenton, incluido el fenol; sin embargo, el  $\beta$ -naftol no ha sido estudiado por este método.

Por lo que, a continuación, se presenta el esquema modificado de la mineralización de fenol propuesto por Mousset (Mousset, 2016):

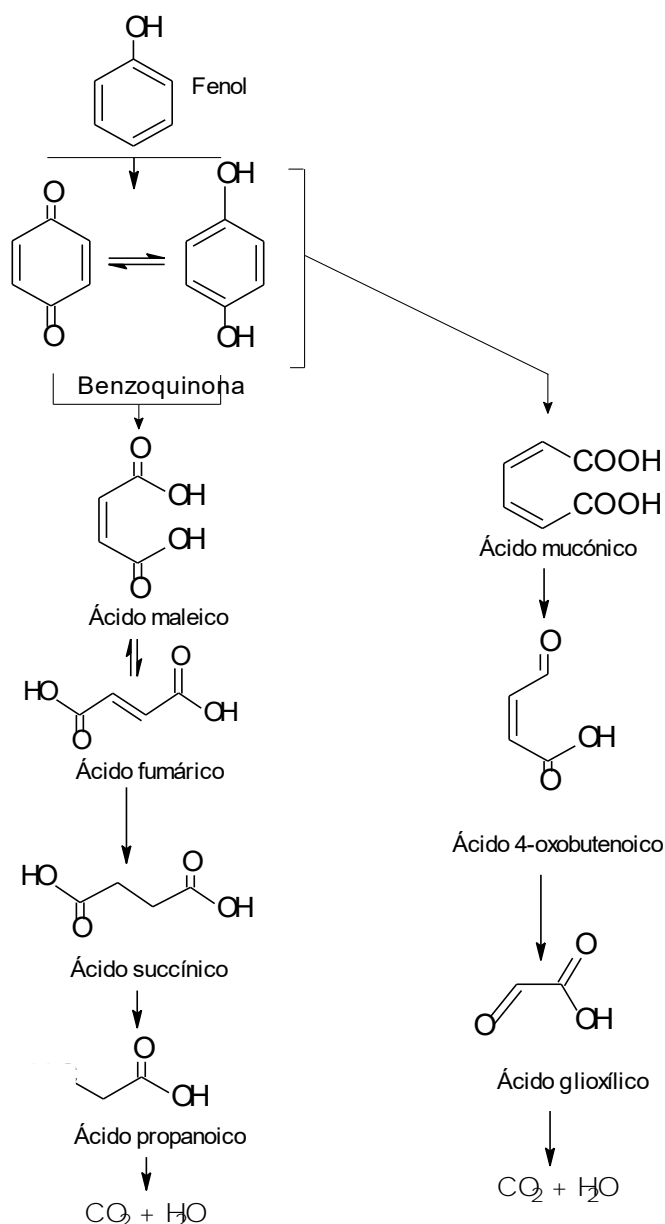


Figura 1. Esquema modificado de la ruta de mineralización de Fenol (Mousset, 2016)

La mineralización del fenol es gradual generándose diferentes intermediarios: como son las benzoquinonas, al inicio de la reacción, transformándose a ácido maléico, fumárico, mucónico, glioxálico, succínico y propanoico hasta llegar a dióxido de carbono.

### 3.2.6. Propuesta de la ruta de mineralización del $\beta$ -naftol

A continuación, se presenta un esquema de la mineralización de  $\beta$ -naftol, el cual se realizó basándose en el propuesto por (Mousset, 2016)(Figura 2)

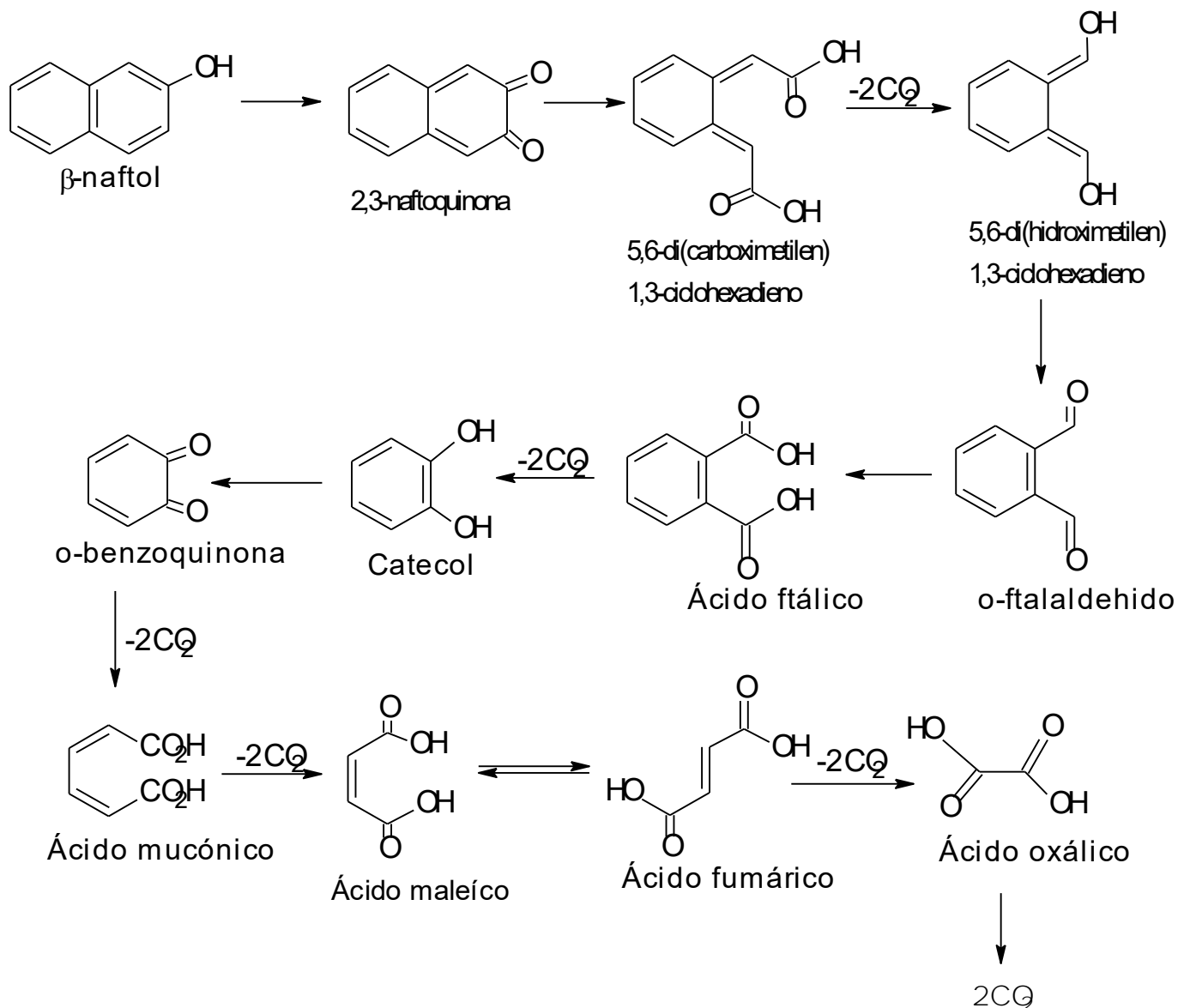


Figura 2. Propuesta de ruta de mineralización de  $\beta$ -naftol

### 3.3. Procesos tipo Fenton

En el proceso Fenton, la generación de radicales hidroxilo  $HO\cdot$  depende de la descomposición del peróxido de hidrogeno, catalizado por el  $Fe^{2+}$ ; mientras que en los procesos tipo Fenton se utilizan fuentes de energías alternas además del catalizador para la formación de los radicales como se muestra en la Figura 3.

La reacción de Fenton puede clasificarse respecto a la forma o fase en la que se adiciona el catalizador (hierro), que puede ser en fase homogénea o en fase

heterogénea. En la primera se adiciona el hierro en solución y en la segunda el catalizador se adiciona en forma sólida o se soporta en algún material en estado sólido.

En términos generales, las reacciones de Fenton y tipo Fenton pueden llevarse a cabo en fase homogénea utilizando soluciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , complejos de hierro u otros metales de transición. Por otra parte, la reacción efectuada en fase heterogénea emplea catalizadores con contenido de hierro soportado en membranas, zeolitas, resinas y muchos otros materiales. El pH es el parámetro que indica la fase en la cual se está efectuando la reacción. La oxidación en fase heterogénea se lleva a cabo en un intervalo de pH de 4.4 – 7 y la homogénea a  $\text{pH} < 4$  (Feng, 2003)

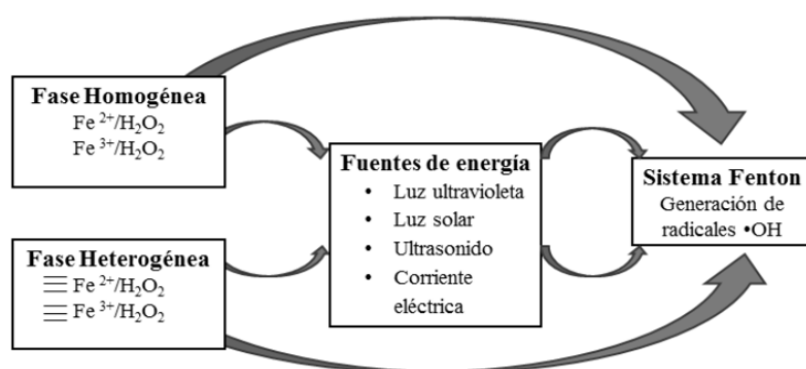


Figura 3. Procesos tipo Fenton (Soon, 2011)

### 3.3.1. foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$ )

El proceso foto-Fenton es un tratamiento homogéneo basado en la producción de radical hidroxilo mediante el reactivo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ) y asistida por radiación UV/Vis.

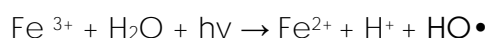
La radiación UV puede dividirse en diferentes intervalos espectrales según el criterio utilizado, la radiación UV se divide en tipo A (rango de 400 a 315 nm), tipo B (rango de 315 a 290 nm), tipo C (radiación de longitud de onda menor de 290 nm) y la luz visible (radiación de longitud de onda entre 400 - 700 nm (Caceres Vazquez, 2002).

Cuando la radiación solar alcanza la estratosfera, la atmósfera terrestre absorbe toda la radiación por debajo de 200 nm. Debido a ello, la radiación UV existente sobre la superficie terrestre es fundamentalmente de tipo A con una componente muy pequeña del tipo B y nada del C (Caceres Vazquez, 2002).

Recientemente se ha encontrado que la irradiación con luz UV/visible sobre sistemas basados en la reacción de fenton acelera fuertemente la velocidad de

degradación de varios contaminantes. Este comportamiento ante la radiación es el resultado de la reducción fotoquímica del  $\text{Fe}^{3+}$ , esta especie predominante en disolución acuosa es  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , que absorbe radiación por debajo de 410 nm (José Fontes M., 2004) (He, 2004.) (Rossetti G. , 2001) (Rossetti G. A., 2004) (Poloni M. , 2004) (Cabala P. , 2005.) (Sirtori, 2010) (Malato Rodríguez, 2001) (Hincapié-Mejía, 2011) (Caceres Vazquez, 2002) (Arroyave-Rojas, 2010) (Arroyave-Rojas J. A., 2012) (Rojas, 2008) (Castillo, 2000)

El proceso foto-Fenton se basa en la aplicación de radiación UV/visible al proceso de Fenton clásico bajo condiciones ácidas (pH = 3 es el valor óptimo para la reacción). Se lleva a cabo la foto-óxido-reducción de iones  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  por la combinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luz, descrita en la Figura 4.



Ecuación 14

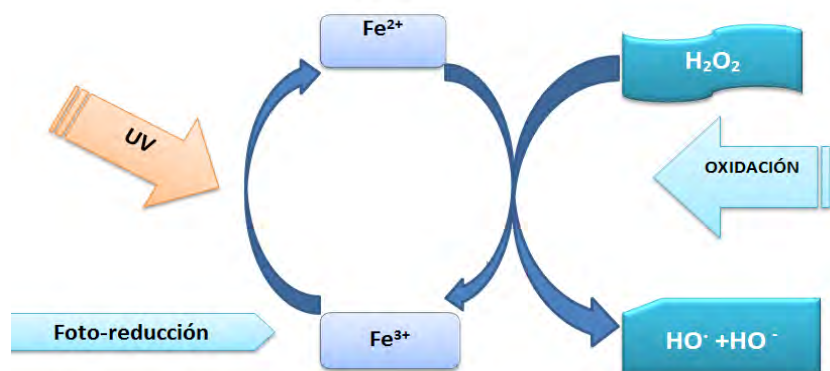
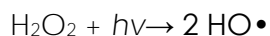


Figura 4. Diagrama del ciclo catalítico de la reacción foto-Fenton (Cáceres, 2002)

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por efecto de la radiación UV/Vis debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxicomplejos de  $\text{Fe}^{3+}$  es una fuente adicional de  $\text{HO}\cdot$  Ecuación 14 (Cáceres, 2002).
- A longitudes de onda de 200-400 nm, se producen radicales  $\text{HO}\cdot$  por fotólisis de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Ecuación 15



Ecuación 15

- La degradación foto-inducida se considera una opción viable, si se utiliza la luz solar como fuente primaria de energía, además le otorga un importante y significativo valor ambiental y económico, lo que la clasifica como una tecnología sostenible.
- El proceso foto-Fenton presenta costos de operación menores a otros procesos de oxidación. Por ejemplo, la ozonización requiere costosos generadores para su producción in situ, mientras que el dióxido de titanio

(TiO<sub>2</sub>) usado para la fotocatalisis es caro y difícil de separar de la solución al final del tratamiento (Umar, 2010).

- En foto-Fenton adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV/Vis (Chen, 2009) (Abbas, 2008).

### 3.3.2. Métodos electroquímicos (electro-Fenton y foto-electro-Fenton)

Los tratamientos de tipo electroquímico son otra alternativa que está siendo estudiada ampliamente, ya que los compuestos tóxicos pueden ser oxidados por medio de una reacción electroquímica sencilla en su estructura y su operación.

Una de las características de los sistemas electroquímicos, es la capacidad de inducir reacciones por radicales libres. Se ha comprobado que mediante un tratamiento electroquímico de oxidación puede desaparecer el carácter tóxico en un efluente. Por otro lado, compuestos no biodegradables pueden pasar a ser biodegradables con oxidaciones parciales (Calpe & Casado, 2000) (Parra, 2001) (Cañizares M., 2002) (Zhou & Wang, 2005).

La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilos generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua, (Ecuación 16 y 17) (Zhou & Wang, 2005).



El proceso descrito se conoce como electro-Fenton y, en caso de que se combine con aporte de radiación ultravioleta, foto-electro-Fenton. El ánodo suele ser de Pb/PbO<sub>2</sub> o de platino. Este tipo de procesos presenta como desventaja fundamental su coste elevado en comparación con otros procesos avanzados de oxidación. Además, es necesario convertir el efluente en conductor para lo que suele ser necesario añadir una sal.

### 3.4. Métodos de cuantificación para la degradación y la mineralización

Para el seguimiento de la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos a tratar con el reactivo Fenton, se cuantifican la degradación y la mineralización a través de: la determinación espectrofotométrica de fenoles por el método de Folin-Ciocalteu y de carbono orgánico total por el método de combustión húmeda de Walkley-Black.

### 3.4.1. Método de cuantificación para la degradación por fenoles totales (Folin-Ciocalteu)

El método de Folin-Ciocalteu (F-C) es una técnica analítica con buena reproducibilidad para la determinación de polifenoles totales en materiales biológicos que se basa en la capacidad de los fenoles para reaccionar con agentes oxidantes, (Folin, 1927) (Folin & Denis, 1915).

El método de Folin-Ciocalteu es un método reconocido, ampliamente utilizado para la cuantificación de fenoles totales en diversos extractos vegetales (Atoui, 2005) (Wright, 2000) (Caffin, 2004) (Li, 2005) (Liang Y. Lu., 2003) (Singleton, 1965).

La precisión de los resultados obtenidos con este método depende del orden de adición de los reactivos (Everette, 2010) (Huang D. O., 2005)

El reactivo de Folin-Ciocalteu contiene molibdato y tungstato sódico, que reaccionan con cualquier tipo de fenol, formando complejos fosfomolibdico-fosfotúngstico de un color azul intenso propio de la reacción (Medina, 2011) (Obanda, 1997).

La reacción de Folin-Ciocalteu, se lleva a cabo a un pH 8-10 y a temperaturas de 40 a 50 °C para reducir el tiempo de reacción (Julkunen-Tiito, 1985) (Peterson, 1979) (N. Cicco, 2009) (Lima Patente n° Acta 613, 1-18, 2008).

La reducción del reactivo de F-C por los fenoles genera un complejo coloreado que presenta un máximo de absorbancia entre 745 y 770 nm. Los compuestos fenólicos se determinan basándose en la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{5+}$  como se muestra en la Figura 5 (Huang D. O., 2005).

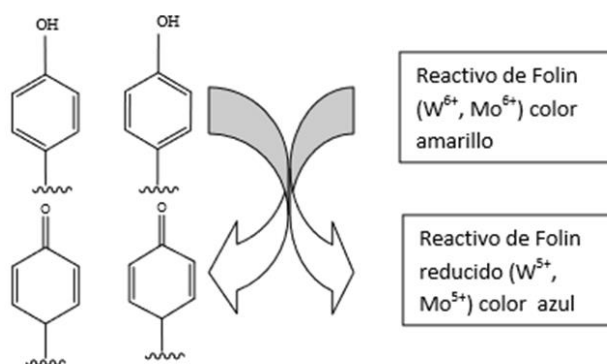


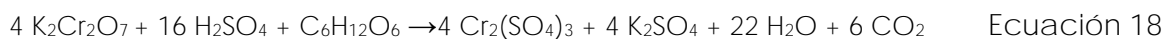
Figura 5. Oxidación de fenoles (Huang D. O., 2005)

### 3.4.2. Método de cuantificación para la mineralización por carbono orgánico total (COT) (combustión húmeda de Walkley- Black (W-B)).

Se han desarrollado una gran cantidad de técnicas analíticas que permiten cuantificar el contenido de carbono orgánico total (como CO<sub>2</sub>), siendo la más utilizada la combustión húmeda de Walkley-Black.

La determinación consiste en la oxidación del carbono orgánico por una mezcla oxidante de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) y ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acelerada por el calor de dilución del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua.

El carbono orgánico reduce los iones Cr<sup>+6</sup> amarillo-naranja del dicromato inicial a iones Cr<sup>+3</sup> de color verde (Ecuación 18) (Walkley, 1934) (Fassbender, 1980) (Allison, 1965):



El método de Walkley-Black, por su parte, ha sufrido diversas modificaciones, siempre con la finalidad de mejorar la precisión de los valores obtenidos. Graham en 1948, fue el primero en sustituir la técnica volumétrica por los análisis espectrofotométricos, usando el verde del ion Cr<sup>+3</sup> reducido como una medida directa de la cantidad de carbono oxidado.

La cuantificación de carbono por el método de W-B puede verse afectada por la presencia de iones cloruro o ferroso y óxidos de manganeso. A pesar de ello, este método es ampliamente utilizado porque requiere un equipamiento mínimo, puede adaptarse para la manipulación de gran número de muestras y no es costoso (Rosell & Galantini., 2001).

### 3.5. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton

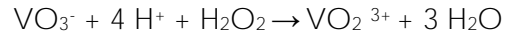
Adicionalmente, se determinan el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup> por métodos espectrofotométricos con metavanadato de amonio y o-fenantrolina respectivamente.

#### 3.5.1. Determinación espectrofotométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El peróxido de hidrógeno es el reactivo usado en la reacción Fenton y foto-Fenton, por lo tanto, la determinación de su consumo y concentración en cada etapa del proceso, es útil para la evaluación de la eficiencia de la oxidación química.

El método de análisis usado para la determinación del peróxido de hidrógeno mediante espectrofotometría se basa en la reacción de este compuesto con el metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) en medio ácido, lo que resulta en la formación del catión peroxovanadilo (Ecuación 19).





Ecuación 19

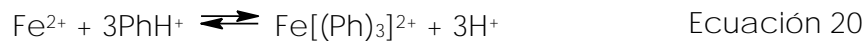
Esta reacción genera una coloración rojo-anaranjado, el cual absorbe a una longitud de onda de máxima absorbancia de 450 nm (Nogueira RFP.,2005) (Pignatello., 2006)

Otra ventaja adicional de este método es la sencillez y rapidez, ya que la reacción entre el metavanadato con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  no se ve afectada por la presencia de iones tales como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ , los cuales están generalmente presentes en aguas residuales, o con el  $\text{Fe}^{3+}$  añadido en la reacción de Fenton habitualmente presente al final del proceso de foto degradación, debido a la conversión rápida de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  (Parag R. C., 2004)(Neyens E., 2003)

### 3.5.2. Determinación espectrofotométrica de $\text{Fe}^{2+}$

Para determinar el contenido de ion ferroso se emplea un método colorimétrico basado en la formación de un complejo coloreado entre el ion ferroso y o-fenantrolina (APHA, 1992).

La o-fenantrolina es una base débil; en disolución ácida, la principal especie es el ión fenantrolinio ( $\text{PhH}^+$ ). El Fe (II) reacciona con el ión  $\text{PhH}^+$  según la Ecuación 20 (Valencia, 2008) (García, 2007).



Los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en solución reaccionan con o-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo-naranja, el cual es un quelato de tres moléculas de fenantrolina por cada átomo de ión ferroso (Figura 6)(García, 2007)

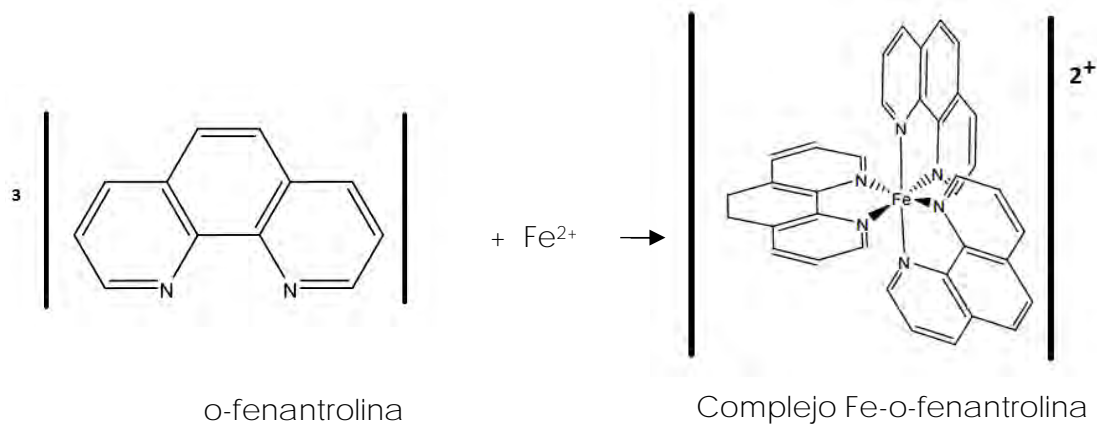


Figura 6. Complejo coloreado de  $\text{Fe}^{2+}$ -o-fenantrolina

La intensidad del color de la solución depende de la acidez en un rango de pH de 2 a 9. Se recomienda un pH próximo a 4 para evitar la precipitación de diversas sales de hierro.

Una vez formado el complejo, este es estable durante largos períodos de tiempo. Se debe esperar aproximadamente 10 minutos para que se desarrolle la máxima intensidad de color antes de realizar la medición de la absorbancia. Se mide la absorbancia en un intervalo de 500 a 520 nm (Trejo, 2008).

El método presenta interferencias debido a la presencia de plata, cobalto, níquel, cobre y bismuto que se encuentren disueltos en la solución; en ciertas condiciones el molibdeno, tungsteno, cobre, cobalto, níquel y estaño también pueden interferir.

### 3.6. Características del $\beta$ -naftol

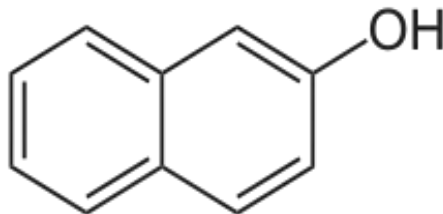


Figura 7.  $\beta$ -naftol (Lewis, 2007)

El  $\beta$ -naftol, también llamado 2-naftalenol o 2-hidroxinaftaleno, es un isómero del 1-naftol, que difieren en la ubicación del hidroxilo de naftaleno, es un polvo blanco, con un ligero olor y no es volátil, (Lewis, 2007) Figura 7.

Los naftoles son los homólogos del naftaleno, con el grupo hidroxilo más reactivo que en los fenoles. Ambos isómeros son solubles en alcohol, éter y cloroformo

- Uso

El  $\beta$ -naftol se utiliza para fabricar medicinas específicamente tolnaftato (antifúngico), naproxeno, antiséptico, desinfectante, antibióticos como nafcilina y conservador para productos farmacéuticos, también en tintes, pigmentos, en el caucho sintético y perfumes (Dreisbach, 1980).

- Propiedades Físicas (Andrew, 2012)

Estado físico: Sólido

Color: blanco a blanco amarillo

Olor fenólico ligero

Punto de ebullición: 285-286 °C

Congelamiento / Fusión: 121-123°C

Punto de inflamación: 307 ° F (152.78 °C)

Solubilidad en agua: Ligeramente soluble en agua.

Fórmula molecular: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O

Peso molecular: 144.0554

- Propiedades Químicas

La elevada reactividad suele ser una de sus propiedades químicas más importantes, donde destacan las reacciones de oxidación y de formación de sales y ésteres (Yalkowsy S. H., 2014).

- Fuentes de contaminación naturales y artificiales:

El  $\beta$ -naftol se ha detectado en las emisiones de maderas: de arce rojo (*Acer rubrum*), el roble rojo (*Quercus rubra*), abedul de papel (*Betula papyrifera*) y la de coníferas: pino blanco (*Pinus strobus*), la cicuta (*Tsuga canadensis*), abeto balsámico (*Abies balsamae*). También en las emisiones de las especies de madera dura: álamo amarillo (*Liriodendron tulipifera*), Fresno blanco (*Fraxinus americana*), dulce de mascar (*Styracilua Liquidambar*), mockernut Hickory (*Carya tomentosa*), en pino taeda (*Pinus taeda*) y el pino (*Pinus elliotii*), (Beltrán de Heredia, Torregrosa, Domínguez, & Pérez, 2001)

La mayor fuente de contaminación artificial que genera el  $\beta$ -naftol son las industrias de (Andreozzi C., 1999)

- Perfumería
- Veterinaria
- Fertilizantes
- Cauchos
- Lubricantes
- Plásticos
- Farmacéutica
- Colorantes ácidos (azoicos)
- Colorantes metalizados (Lewis, 2007)
- Como un antioxidante para grasas y aceites vegetales
- Insecticidas (Lewis, 2007)

### 3.6.1. Efectos en la salud

El  $\beta$ -Naftol puede entrar al cuerpo humano a través de aguas contaminadas, comidas u otros productos que contengan compuestos fenólicos en este caso; es fácilmente absorbido a través de la piel o las mucosas, particularmente por el tracto gastrointestinal e igualmente puede ser inhalado en el aire o el humo (Krieger, 1992)

- Ingestión

La ingestión produce irritación gastrointestinal, daño renal, vómitos, diarrea, dolor abdominal, síncope, convulsiones, anemia hemolítica, ictericia, hematuria, nefritis, colapso circulatorio, convulsiones e incluso la muerte.

La ingestión accidental del material puede ser perjudicial; ya que puede ser fatal, o puede producir graves daños a la salud de la persona (Krieger, 1992).

- Acción en los ojos

Causa irritación o quemaduras. La intensidad del daño a los tejidos depende del tiempo de contacto.

El contacto directo con los ojos puede causar síntomas que van desde enrojecimiento, dolor y visión borrosa a quemaduras graves que pueden conducir a la pérdida parcial o total de la visión (Grant, 1986).

- Acción en la piel

El mayor peligro se encuentra en su capacidad para penetrar rápidamente en la piel. Su fuerte efecto corrosivo en los tejidos del cuerpo puede causar graves quemaduras. La intensidad del daño a los tejidos depende del tiempo de contacto. Las buenas prácticas de higiene requieren que se utilice el material adecuado para su manipulación (Lewis, 2004)

- Inhalación

El material es irritante para las membranas mucosas y el tracto respiratorio superior. Las exposiciones pueden causar vómitos, disfagia, diarrea y anorexia. Los signos y síntomas de la exposición a la inhalación crónica pueden incluir: dolor de cabeza, tos, debilidad, fatiga, anorexia, náuseas, vómitos, insomnio, nerviosismo, pérdida de peso, parestesia y albuminuria.

La inhalación de polvos o de humos, durante periodos prolongados, puede producir molestias respiratorias y en ocasiones trastornos respiratorios o enfermedades respiratorias como enfisema (Lewis, 2007).

- Toxicidad al ambiente

El  $\beta$ -naftol además de tener efectos en los seres humanos, también los tiene sobre diferentes organismos, se presenta como un problema tóxico para el medio ambiente acuático (Krieger, 1992).

Debido a las alteraciones producidas a los ecosistemas, por los residuos tóxicos, la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR) y la NOM-052-SEMARNAT-2005, señalan los límites máximos permisibles de los

compuestos fenólicos (Tabla 4) con el fin de evitar un aumento en la contaminación.

| Límites máximos permisibles  | mg/L  |
|--|-------|
| Para aguas de consumo humano y uso doméstico   | 0.002 |
| Para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario. | 0.001 |
| En aguas subterráneas, considerando un suelo con contenido de arcilla  | 1     |
| Para aguas de uso agrícola   | 0.2   |
| Para aguas con fines recreativos   | 0.002 |
| En un cuerpo de agua dulce   | 0.2   |
| En un cuerpo de agua marina  | 0.2   |
| Para aguas al sistema de alcantarillado público  | 0.2   |

Tabla 4. Límites máximos permisibles de compuestos Fenólicos



# METODOLOGÍA

## 4. Metodología

### 4.1 Materiales, reactivos y equipos

| Materiales  |   |
|---|---|
| Vasos de precipitados   |   |
| Tubos de ensaye   |   |
| Matraz aforados   |   |
| Agitadores magnéticos   |   |
| Micro pipeta  | Science Med (10-100 $\mu\text{L}$ )           |
| Micro pipeta  | transferpette/ brand(100-1000 $\mu\text{L}$ ) |
| Micro pipeta  | Labmate soft (1000-5000 $\mu\text{L}$ )       |
| Pluma de pH   | Hanna Instruments, Inc.                       |
| Parrilla con agitación  | Barnstead/Thermolyne                          |
| Equipos   |   |
| Espectrofotómetro Cintra 20 UV-Visible                          |   |
| Doble beam  |   |
| Balanza Analítica   | Ohaus Pioneer                                 |
| LEDs UV/Vis Liteon potencia óptica 665mW                        | $\lambda = 365$ y $465$ nm                    |
| Reactivos   |   |
| $\beta$ -naftol R.A.  | Meyer   |
| Metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) R.A.        | Baker analyzer                                |
| Peróxido de Hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 50% R.A.    | Tec Meyer                                     |
| Sulfato de Hierro( $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ ) R.A.              | Baker analyzer                                |
| Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) R.A.                | Baker   |
| O-Fenantrolina R.A.   | Fermont                                       |
| Ácido Clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) R.A.                         | Baker   |
| Carbonato ácido de sodio ( $\text{NaH}(\text{CO}_3)$ ) R.A.     | Baker   |
| Glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) R.A.            | Técnica Química                               |
| Dicromato de Potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) R.A. | Baker analyzer                                |
| Sulfato de Litio ( $\text{LiSO}_4$ ) R.A.                       | Mallinckrodt                                  |
| Molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) R.A.           | Baker analyzer                                |
| Tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) R.A.            | Baker analyzer                                |

El trabajo experimental se divide en, degradación, mineralización, parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton, los procesos Fenton y foto-Fenton.

#### 4.2. Establecimiento del método de cuantificación de la degradación de $\beta$ -naftol

Para la detección de la degradación de  $\beta$ -naftol durante el proceso Fenton, se utiliza la detección de fenoles por el método de Folin-Ciocalteu.

Para poder llevar a cabo este método se elabora el reactivo de Folin-Ciocalteu, y una curva de calibración de éste con  $\beta$ -naftol, como se muestra a continuación:

- Preparación del reactivo de Folin-Ciocalteu [2N] (Fluka analytical, 2000)

Se pesan 10 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  y 20 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y se disuelven en 70 mL de agua, se adicionan 5 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% y 10 mL de HCl concentrado, se refluxe por 10 horas.

Después se agrega 15 g de  $\text{LiSO}_4$ , 5 mL de agua y una gota de bromo, se refluxe por 15 min más, se afora a 100 mL y se mantiene en refrigeración.

- Curva de calibración

Se obtiene la curva de calibración de  $\beta$ -naftol a diferentes concentraciones, se realizan 5 sistemas, a cada sistema se le adiciona el reactivo de Folin-Ciocalteu 2N.

Después de 1 minuto se añaden 1.5 mL de una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 10% y 3 mL de agua. Los sistemas se colocan a baño maría durante 30 min a  $70^\circ\text{C}$  y se aforan a 10 mL (Tabla 5).

| Sistema | Vol. de $\beta$ -naftol (mL) | $\beta$ - naftol (ppm) | Reactivo de Folin-Ciocalteu 2N (mL) | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 10% (mL) | Aforo (mL) |
|---------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------|
| Blanco  | 0                            | 0                      | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |
| 1       | 0.2                          | 2                      | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |
| 2       | 0.4                          | 4                      | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |
| 3       | 0.6                          | 6                      | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |
| 4       | 0.8                          | 8                      | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |
| 5       | 1.0                          | 10                     | 0.5                                 | 1.5                               | 10         |

Tabla 5 Curva de calibración de fenoles totales(Folin-Ciocalteu)

- Eliminación de interferencias

El  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  interfieren en la reacción de Folin-Ciocalteu por lo que es necesario eliminarlos, lo que se logra elevando el pH a 10 y la temperatura a  $70^\circ\text{C}$ .



Se traza el espectro de 300 a 800 nm, para determinar la longitud de onda de máxima absorbancia ( $\lambda_{\text{máx.}}$ ) utilizando el sistema 5 de la curva de calibración.

#### 4.3. Establecimiento del método de cuantificación de la Mineralización de $\beta$ -naftol

Para detectar la mineralización del  $\beta$ -naftol en el proceso Fenton, es necesario establecer los parámetros óptimos del método de combustión húmeda de Walkley-Black.

El carbono orgánico total se determina por el método de combustión húmeda de Walkley-Black; utilizando dicromato de potasio y ácido sulfúrico para oxidar la materia orgánica.

Las condiciones más adecuadas del método de combustión húmeda de Walkley-Black, se establecen utilizando diferentes parámetros de reacción como: la concentración de dicromato de potasio, el tiempo de reacción y la agitación.

Para establecer los parámetros óptimos del método W-B, se realizan las curvas de calibración de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  con dicromato de potasio  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y sulfato de cromo y potasio  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ , respectivamente.

- Preparación de soluciones
  - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [10,000 ppm]

Se pesa 0.104 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , se disuelve con agua y se afora a 100 mL.

- Glucosa [1000 ppm]

Se pesa 0.1g de glucosa, se disuelve con agua y se afora a 100mL.

- Curva de calibración  $\text{Cr}^{3+}$

Se prepara una solución de 1000 ppm de  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ , se calienta suavemente durante 3 minutos y se deja enfriar a temperatura ambiente, se prepara la curva de calibración de  $\text{Cr}^{3+}$  con 10 sistemas mostrados en la Tabla 6.

Se traza el espectro de 450 a 600 nm, para determinar la  $\lambda_{\text{máx.}}$ , utilizando el sistema 10 de la curva de calibración.

| Sistema | Vol. de Cr <sup>3+</sup><br>(mL) | Cr <sup>3+</sup><br>(ppm) | Aforo<br>(mL) |
|---------|----------------------------------|---------------------------|---------------|
| Blanco  | 0                                | 0                         | 10            |
| 1       | 0.4                              | 40                        | 10            |
| 2       | 0.8                              | 80                        | 10            |
| 3       | 1.2                              | 120                       | 10            |
| 4       | 1.6                              | 160                       | 10            |
| 5       | 2.0                              | 200                       | 10            |
| 6       | 2.4                              | 240                       | 10            |
| 7       | 2.8                              | 280                       | 10            |
| 8       | 3.2                              | 320                       | 10            |
| 9       | 3.6                              | 360                       | 10            |
| 10      | 4.0                              | 400                       | 10            |

Tabla 6. Curva de calibración Cr<sup>3+</sup>

- Curva de calibración Cr<sup>6+</sup>

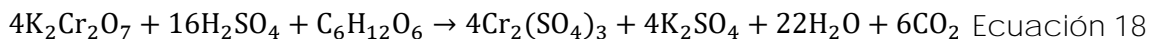
Se prepara una solución de 1000 ppm de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. La curva de calibración se realiza a partir de los sistemas mostrados en la Tabla 7.

Se traza el espectro de 300 a 480 nm, para determinar la  $\lambda_{\text{máx.}}$ , utilizando el sistema 10 de la curva de calibración.

| Sistema | Vol. de Cr <sup>6+</sup><br>(mL) | Cr <sup>6+</sup><br>(ppm) | Aforo<br>(mL) |
|---------|----------------------------------|---------------------------|---------------|
| Blanco  | 0                                | 0                         | 10            |
| 1       | 0.04                             | 4                         | 10            |
| 2       | 0.08                             | 8                         | 10            |
| 3       | 0.12                             | 12                        | 10            |
| 4       | 0.16                             | 16                        | 10            |
| 5       | 0.20                             | 20                        | 10            |
| 6       | 0.24                             | 24                        | 10            |
| 7       | 0.28                             | 28                        | 10            |
| 8       | 0.32                             | 32                        | 10            |
| 9       | 0.36                             | 36                        | 10            |
| 10      | 0.40                             | 40                        | 10            |

Tabla 7. Curva de calibración Cr<sup>6+</sup>

Para determinar estos parámetros se utiliza glucosa como materia orgánica a oxidar (muestra) (Ecuación 18).



- Concentración de dicromato de potasio, tiempo de reacción y agitación

Para determinar los parámetros óptimos se establece una variación de concentración de dicromato de potasio, de tiempo de reacción y de agitación; se utiliza un exceso estequiométrico de 50, 100 y 200%, cada muestra se someterá a 30, 60 y 90 minutos, con y sin agitación, y se determina el  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  para verificar que la reacción se lleve en su totalidad.

#### 4.3.1. Desarrollo del método de combustión húmeda de Walkley-Black

Para establecer el método de W-B se utilizan los parámetros obtenidos anteriormente: concentración de dicromato de potasio, tiempo de reacción y agitación.

Se traza la curva de calibración de carbono orgánico total utilizando glucosa como patrón de referencia, de acuerdo a los sistemas mostrados en la Tabla 8.

- Curva de calibración de Walkley-Black (W-B)

La curva de calibración se realiza por quintuplicado, a cada sistema se le adiciona dicromato de potasio con el exceso estequiométrico determinado, 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se somete a las mejores condiciones de tiempo de reacción y agitación, establecidas. Posteriormente se enfría y se afora a 10 mL (Tabla 8). Se utilizará la  $\lambda_{\text{máx}}$  obtenida en la optimización del método W-B.

| Sistema | Volumen. de glucosa (mL) | Glucosa (ppm) | Volumen de $\text{K}_2\text{CrO}_7$ (mL) | $\text{K}_2\text{CrO}_7$ (ppm) | $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mL) | Aforo (mL) |
|---------|--------------------------|---------------|--|--------------------------------|------------------------------|------------|
| Blanco  | 0                        | 0             | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |
| 1       | 0.7                      | 70            | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |
| 2       | 1.4                      | 140           | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |
| 3       | 2.1                      | 210           | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |
| 4       | 2.8                      | 280           | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |
| 5       | 3.5                      | 350           | 3.4                                      | 3429                           | 2                            | 10         |

Tabla 8. Curva de calibración de carbono orgánico total (W-B)

➤ Eliminación de interferencias

El  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  interfieren en la reacción Walkley-Black para la determinación de carbono orgánico total por lo que es necesario eliminarlos, lo que se logra elevando el pH a 10 y la temperatura a 70 °C.

#### 4.4. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton

Se determinan las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{Fe}^{2+}$  para asegurarse que se mantengan constantes, lo que permite que la reacción Fenton siga siendo eficiente.

##### 4.4.1. Determinación espectrofotométrica de peróxido

La determinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realiza por medio del método espectrofotométrico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con metavanadato de amonio (MVA).

- Preparación de metavanadato de amonio [20,000 ppm]

Se pesan 0.5102 g de metavanadato de amonio (MVA) y se disuelven en un poco de agua, se le agrega un 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% y se afora a 25 mL.

- Preparación de curva de calibración

Se prepara una solución de 2000 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando una solución al 50%, la curva de calibración se realiza por quintuplicado a partir de los sistemas mostrados en la Tabla 9. Se traza el espectro de 300 a 700nm, para determinar la  $\lambda_{\text{máx.}}$ , utilizando el sistema 5 de la curva de calibración.

| Sistema | Vol. de $\text{H}_2\text{O}_2$<br>(mL) | $\text{H}_2\text{O}_2$<br>(ppm) | MVA<br>(mL) | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10<br>% (mL) | Aforo<br>(mL) |
|---------|--|---------------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------|
| Blanco  | 0                                      | 0                               | 1           | 1                                    | 10            |
| 1       | 0.10                                   | 20                              | 1           | 1                                    | 10            |
| 2       | 0.17                                   | 35                              | 1           | 1                                    | 10            |
| 3       | 0.25                                   | 50                              | 1           | 1                                    | 10            |
| 4       | 0.32                                   | 65                              | 1           | 1                                    | 10            |
| 5       | 0.40                                   | 80                              | 1           | 1                                    | 10            |

Tabla 9. Curva de calibración  $\text{H}_2\text{O}_2$ -MVA

##### 4.4.2. Determinación espectrofotométrica de hierro

La determinación de Fe, se lleva a cabo con el método espectrofotométrico de Fe con orto-fenantrolina, el cual genera una coloración rojiza.

- Preparación de o-fenantrolina [1500ppm]

Se pesan 0.025 g de o-fenantrolina y se disuelve en agua, se agrega 1 mL de HCl 10 %, y se afora a 25 mL.

- Preparación de Fe<sup>2+</sup>

Se pesa 0.035 g de FeSO<sub>4</sub> y se disuelve en agua, se agrega 1 mL de HCl 10 %, y se afora a 25 mL, obteniendo una solución stock de 700 ppm. De esta solución se toma 2.5 mL y se afora a 25 mL (70 ppm).

- Preparación de la curva de calibración

Se prepara la curva de calibración por quintuplicado a partir de los sistemas mostrados en la Tabla 10 se ajusta el pH a 4, con bicarbonato de sodio al 10 %. Se traza el espectro de 300 a 700 nm, para determinar la  $\lambda_{\text{máx.}}$ , a la solución de 7 ppm de Fe<sup>2+</sup>.

| Sistema | Vol. de Fe <sup>2+</sup><br>( $\mu$ L) | Fe <sup>2+</sup><br>(ppm) | OFEN<br>(mL) | HCl 10%<br>(mL) | Aforo<br>(mL) |
|---------|--|---------------------------|--------------|-----------------|---------------|
| Blanco  | 0                                      | 0                         | 1.5          | 1               | 10            |
| 1       | 200                                    | 1.4                       | 1.5          | 1               | 10            |
| 2       | 400                                    | 2.8                       | 1.5          | 1               | 10            |
| 3       | 600                                    | 4.2                       | 1.5          | 1               | 10            |
| 4       | 800                                    | 5.6                       | 1.5          | 1               | 10            |
| 5       | 1000                                   | 7.0                       | 1.5          | 1               | 10            |

Tabla 10. Curva de calibración Fe-(o-fenatrolina)

#### 4.5. Proceso Fenton

##### 4.5.1. Optimización del proceso Fenton

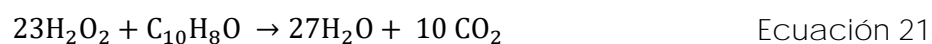
Para llevar a cabo el proceso Fenton, la reacción utiliza como oxidante el peróxido de hidrógeno y el sulfato ferroso como catalizador, temperaturas entre 20 y 40 °C y condiciones ácidas.

Para determinar las condiciones en las cuales se logra una mayor mineralización, se varía la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de Fe<sup>2+</sup> y el tiempo de reacción.

##### 4.5.1.1. Determinación de la concentración óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para determinar la eficacia del proceso Fenton con  $\beta$ -naftol, a diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se utiliza el método de combustión húmeda de Walkley-Black, para detectar el carbono orgánico total.

La concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se establece con base al  $\beta$ -naftol de acuerdo a la siguiente reacción.



La concentración de  $\beta$ -naftol es de 200 ppm. Se varía la concentración de  $H_2O_2$  utilizando la relación estequiométrica y posteriormente un 50% y 100 % de exceso. Como se muestra en la Tabla 11.

#### 4.5.1.2. Determinación de la concentración óptima de $Fe^{2+}$

La concentración del catalizador ( $Fe^{2+}$ ), está en función de la cantidad de peróxido que se adiciona a la reacción. De acuerdo a la relación molar entre el  $Fe^{2+}$  y el  $H_2O_2$  (Relación 1:5) Tabla 11.

| Prueba | $H_2O_2$<br>(ppm) | $Fe^{2+}$<br>(ppm) | $\beta$ -<br>naftol<br>(ppm) | Volumen<br>(mL) |
|--------|-------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|
| 1      | 1086              | 217                | 200                          | 100             |
| 2      | 1620              | 324                | 200                          | 100             |
| 3      | 2169              | 434                | 200                          | 100             |

Tabla 11. Variables del proceso Fenton

#### 4.5.1.3. Tiempo de reacción

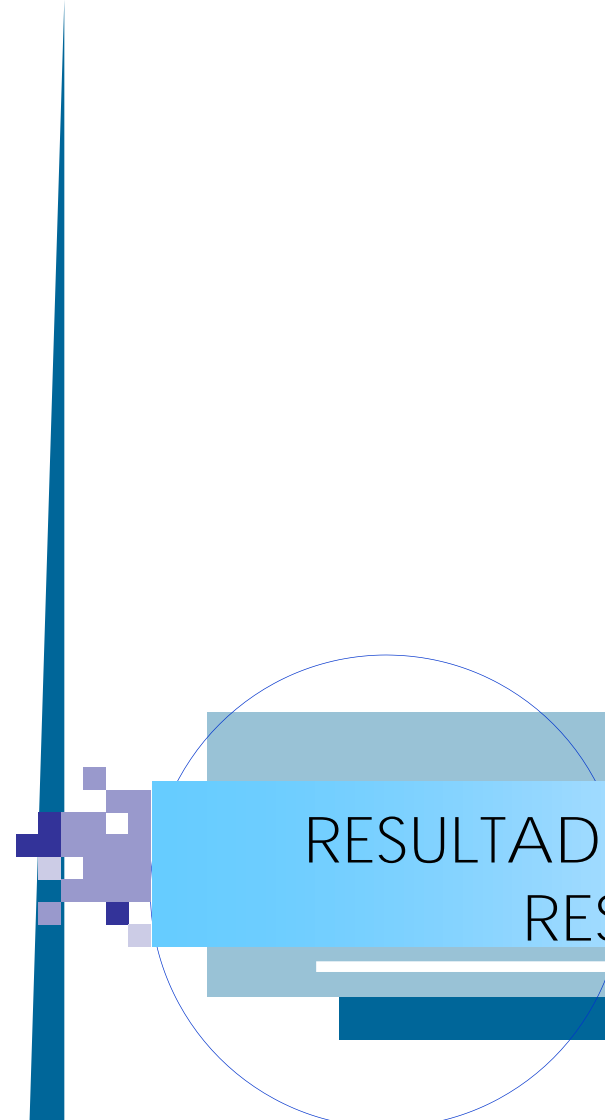
Para establecer las condiciones óptimas de la reacción Fenton, se hacen muestreos cada 10 minutos y el tiempo máximo de reacción se determina, cuando no hay un aumento significativo en la degradación y mineralización.

#### 4.5.2. Reacción Fenton- $\beta$ -naftol

Una vez optimizado el proceso Fenton (concentración de  $H_2O_2$ , concentración de  $Fe^{2+}$  y tiempo de reacción), se prepara el sistema general con 200 ppm de  $\beta$ -naftol, acidificando el medio a pH 3. El muestreo se realiza cada 10 minutos, tomando una alícuota para cada determinación (degradación y mineralización, así como el seguimiento de la reacción con  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$ ).

#### 4.6. Proceso foto Fenton

Para la reacción foto-Fenton- $\beta$ -naftol, se manejan las mismas condiciones de la reacción Fenton, y se realizan las mismas determinaciones, con la variante de que la muestra es irradiada con leds que emiten radiación a una longitud de onda de 365 a 465 nm.

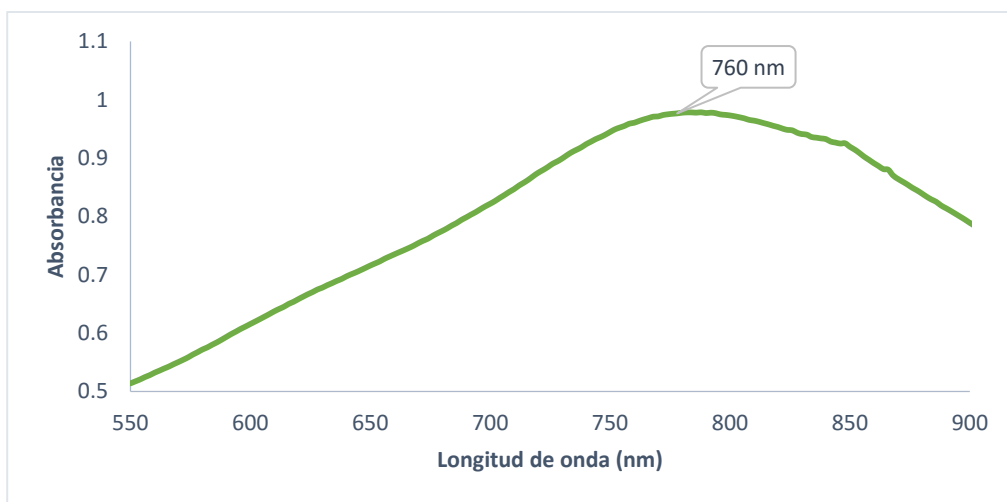


# RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 5. Resultados y análisis de resultados

### 5.1. Establecimiento del método de cuantificación de la degradación de $\beta$ -naftol

Se realizó el espectro de absorción del complejo de  $\beta$ -naftol con el reactivo de Folin-Ciocalteu obteniendo una  $\lambda_{\text{máx.}}$  de 760 nm (Gráfica 1).



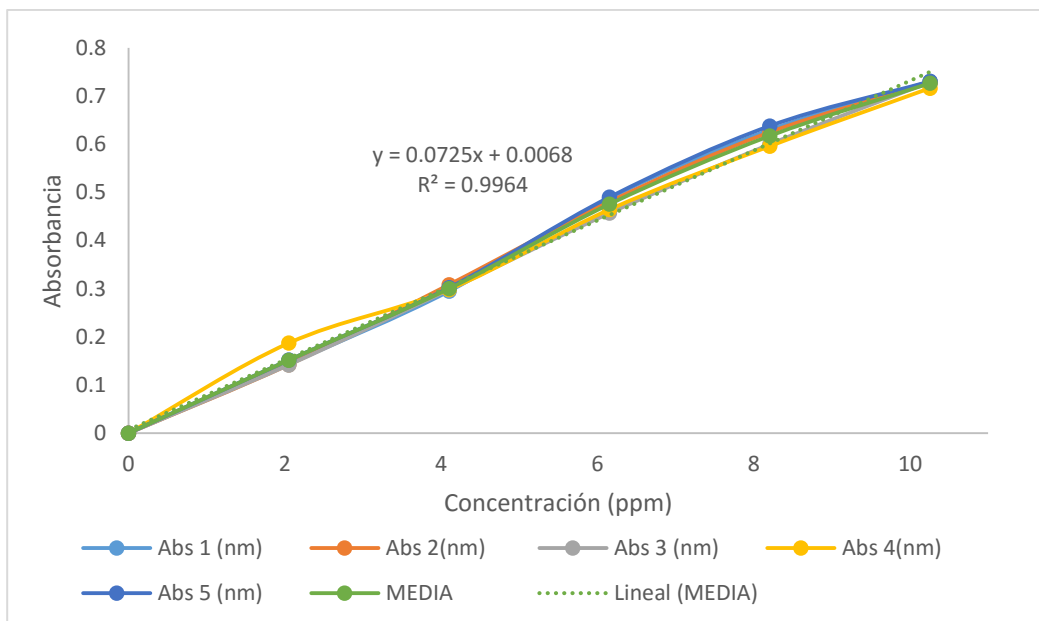
Gráfica 1. **Espectro de absorción  $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu**

La curva de calibración se realizó por quintuplicado con una concentración de 0 a 10 ppm de  $\beta$ -naftol, Tabla 12.

| Sistema | $\beta$ -naftol (ppm) | Repeticiones (nm) |        |        |        |        | Media  | Desviación Estándar |
|---------|-----------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
|         |                       | 1                 | 2      | 3      | 4      | 5      |        |                     |
| 0       | 0                     | 0                 | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0                   |
| 1       | 2                     | 0.1440            | 0.1423 | 0.1419 | 0.1872 | 0.1520 | 0.1517 | 0.0192              |
| 2       | 4                     | 0.2950            | 0.3086 | 0.2980 | 0.2987 | 0.3022 | 0.3004 | 0.0052              |
| 3       | 6                     | 0.4879            | 0.4808 | 0.4570 | 0.4645 | 0.4902 | 0.4757 | 0.0146              |
| 4       | 8                     | 0.6299            | 0.6250 | 0.6000 | 0.5961 | 0.6381 | 0.6173 | 0.0186              |
| 5       | 10                    | 0.7301            | 0.7272 | 0.7296 | 0.7167 | 0.7307 | 0.7268 | 0.0058              |

Tabla 12. Curvas de Calibración complejo de  $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu





Gráfica 2. **Curvas de calibración del complejo  $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu**

Se comprobó la linealidad de las curvas de calibración del complejo  $\beta$ -naftol-Folin-Ciocalteu, obteniendo un coeficiente de correlación  $R = 0.9981$  (Gráfica 2).

## 5.2. Establecimiento del método de cuantificación de la mineralización de $\beta$ -naftol

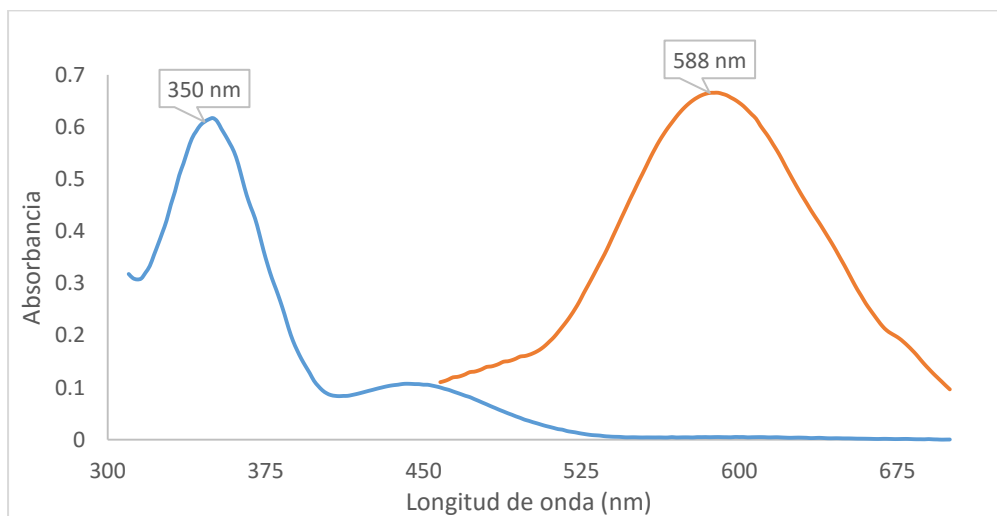
Para realizar la determinación de la mineralización se utilizó el método de combustión húmeda de Walkley-Black.

Este método se optimizó, variando la concentración de dicromato de potasio, el tiempo de reacción y la agitación, para conseguir el máximo porcentaje de mineralización.

### 5.2.1. Optimización del método de combustión húmeda de Walkley-Black

Para la optimización del método de W-B se obtuvieron los espectros de absorción de las especies  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ , en donde las absorbancias máximas fueron a 588 nm y 350 nm respectivamente (Gráfica 3).

Las longitudes de onda se utilizaron para trazar las curvas de calibración que permitirán determinar el  $\text{Cr}^{6+}$ , que no reacciona o el  $\text{Cr}^{3+}$  que se forma como producto de la reacción, como se mencionó en la metodología.



Gráfica 3. Barrido de Cr<sup>6+</sup> y Cr<sup>3+</sup>

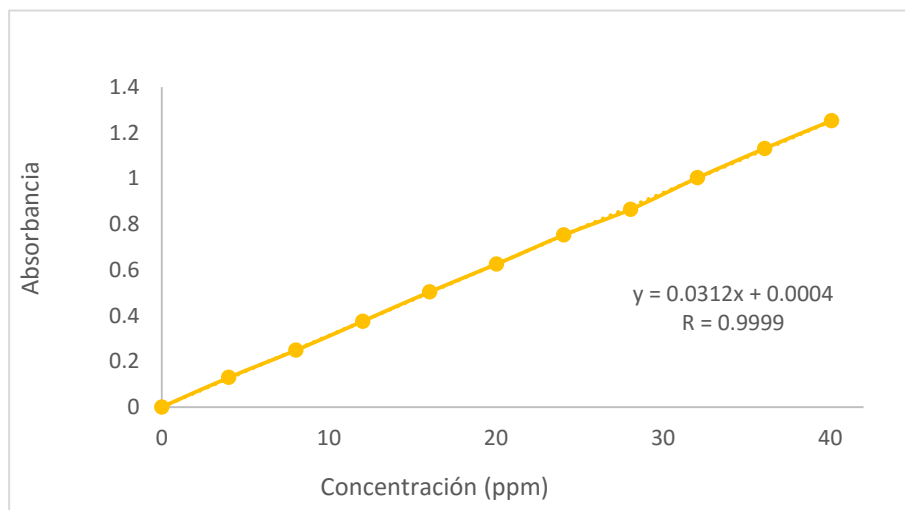
Las Tablas 13 y 14 muestran el promedio de las curvas de calibración para Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup> las cuales presentaron un coeficiente de correlación de 0.9999 y 0.9981 respectivamente. Para Cr<sup>6+</sup> se utilizó K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y para Cr<sup>3+</sup> KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Gráficas 4 y 5).

| Sistema | Cr <sup>3+</sup><br>(ppm) | Promedio<br>(nm) |
|---------|---------------------------|------------------|
| 0       | 0                         | 0                |
| 1       | 40.2                      | 0.0187           |
| 2       | 80.59                     | 0.0361           |
| 3       | 120.88                    | 0.0552           |
| 4       | 161.19                    | 0.0755           |
| 5       | 201.49                    | 0.093            |
| 6       | 241.78                    | 0.1107           |
| 7       | 282.08                    | 0.1293           |
| 8       | 322.38                    | 0.1478           |
| 9       | 362.68                    | 0.1574           |
| 10      | 402.98                    | 0.1797           |

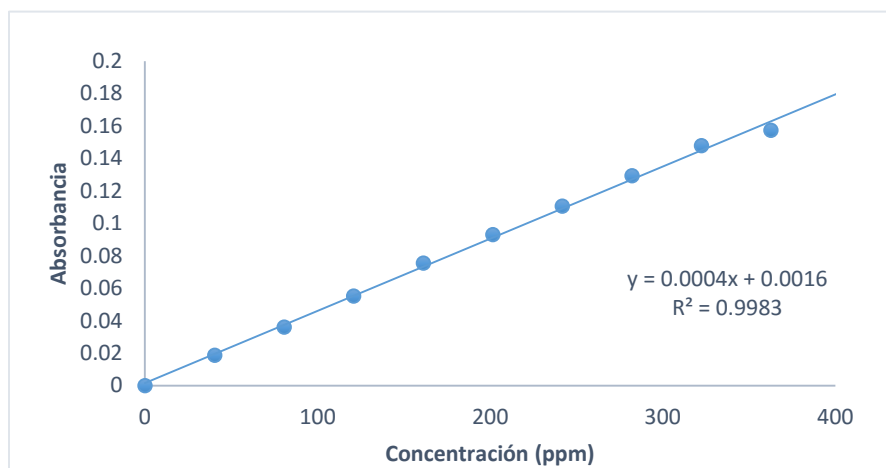
Tabla 13. Curva de calibración de Cr<sup>3+</sup>

| Sistema | Cr <sup>6+</sup><br>(ppm) | Promedio<br>(nm) |
|---------|---------------------------|------------------|
| 0       | 0                         | 0                |
| 1       | 4                         | 0.1292           |
| 2       | 8                         | 0.2481           |
| 3       | 12                        | 0.3753           |
| 4       | 16                        | 0.504            |
| 5       | 20                        | 0.6254           |
| 6       | 24                        | 0.752            |
| 7       | 28                        | 0.8647           |
| 8       | 32                        | 1.0028           |
| 9       | 36                        | 1.1309           |
| 10      | 40                        | 1.2526           |

Tabla 14. Curva de calibración de Cr<sup>6+</sup>

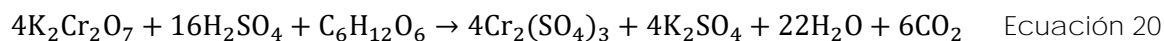


Gráfica 4. Curva de calibración Cr <sup>6+</sup>



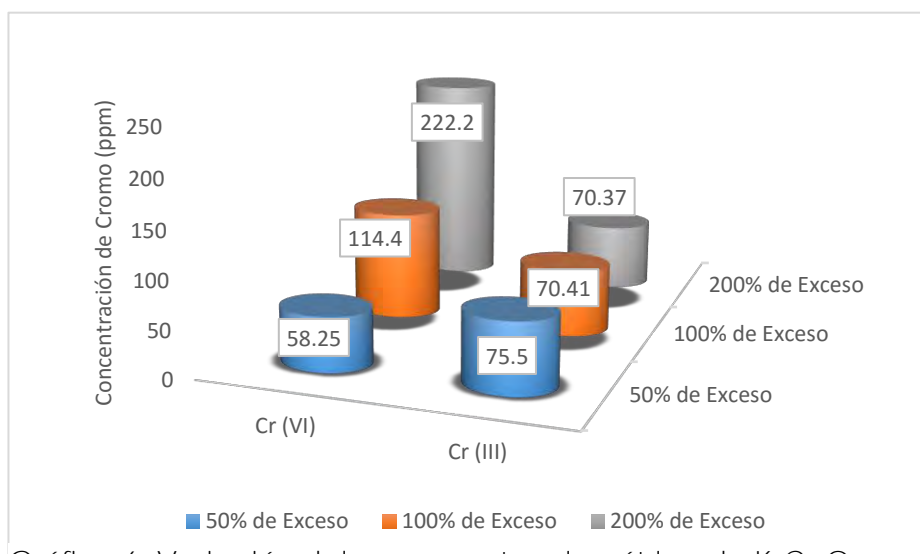
Gráfica 5. Curva de calibración Cr<sup>3+</sup>

Para establecer la concentración de dicromato de potasio, tiempo de reacción y agitación se utilizó la glucosa como patrón de acuerdo a la reacción de oxidación de la materia orgánica por el método de combustión húmeda de Walkley-Black que es:



- Variación de concentración de dicromato de potasio

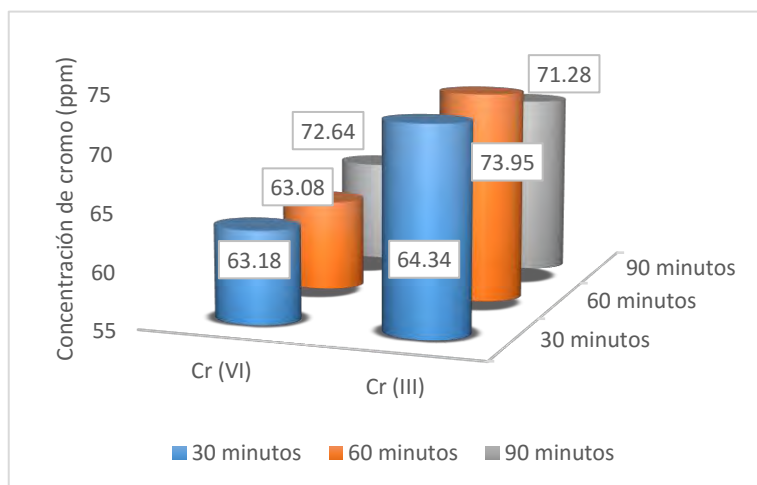
Las concentraciones de dicromato de potasio utilizadas fueron: exceso estequiométrico de 50, 100 y 200 %, se determinaron el Cr<sup>6+</sup> y el Cr<sup>3+</sup> utilizando las curvas de calibración correspondientes; (Gráfica 6) observándose que con un 50% se tiene una mayor oxidación de la materia orgánica, esto se deduce debido a que hay una cantidad mayor de Cr<sup>3+</sup>



Gráfica 6. Variación del exceso estequiométrico de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

- Variación del tiempo de reacción

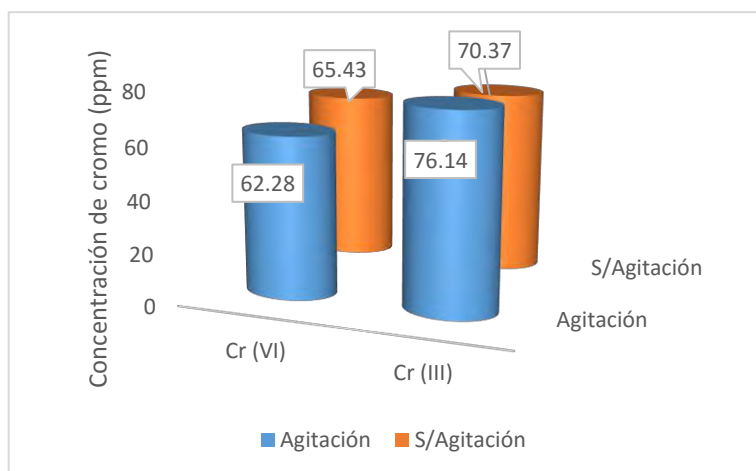
En esta Gráfica 7 se presentan las concentraciones de  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$  determinadas a los tiempos de reacción de 30, 60 y 90 minutos, en las cuales no se aprecia una diferencia significativa, por lo que se recomienda manejar un tiempo de reacción de 30 minutos.



Gráfica 7. Variación del tiempo de reacción

- Efecto de la agitación

Con respecto a la Gráfica 8 sólo se comparó la variable agitación manteniéndose un tiempo de reacción de 30 minutos y un exceso de dicromato de potasio del 50 %, se obtiene un mejor resultado con agitación.



Gráfica 8. Comparación de agitación Vs no agitación.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Gráficas antes mencionadas se utilizo un tiempo de reacción de 30 minutos, agitación y un exceso de dicromato de potasio de 50% por ser las mejores condiciones para Cr<sup>3+</sup>.

### 5.2.2. Desarrollo del método de combustión húmeda de Walkley-Black

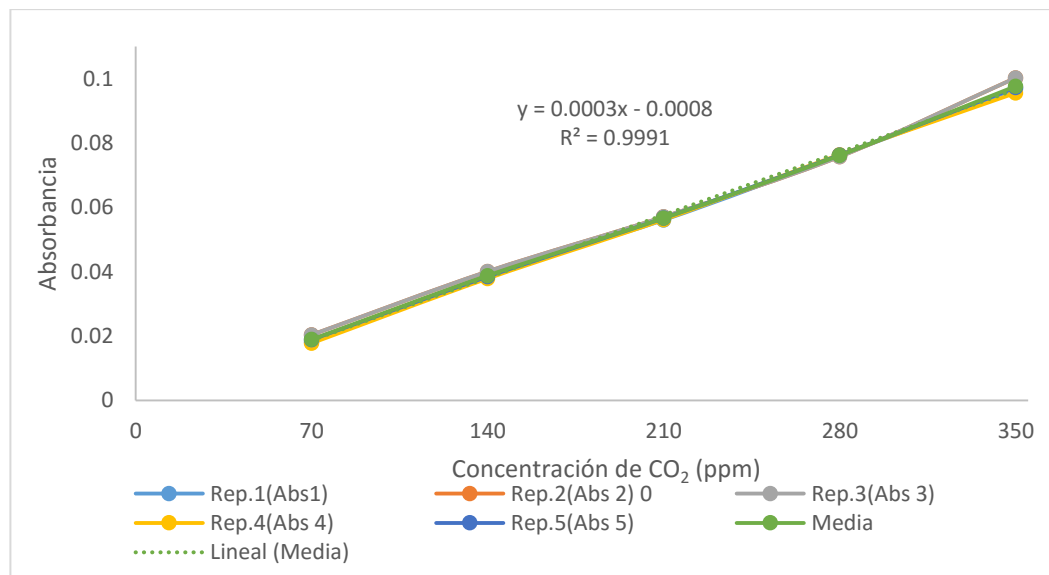
Para la determinación del carbono orgánico total se utilizó el método de combustión húmeda de Walkley-Black (COT) optimizado. Se utilizó la  $\lambda_{\text{máx}}$  para Cr<sup>3+</sup> de 588 nm.

Las curvas de calibración se realizaron por quintuplicado de 0 a 350 ppm de glucosa (Tabla 15).

| Sistema | Glucosa (ppm) | Repeticiones (nm) |        |        |        |        | Media  | Desviación Estándar |
|---------|---------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
|         |               | 1                 | 2      | 3      | 4      | 5      |        |                     |
| 1       | 70.18         | 0.0182            | 0.0174 | 0.0204 | 0.0178 | 0.0189 | 0.0185 | 0.0012              |
| 2       | 140.35        | 0.0389            | 0.0369 | 0.0401 | 0.0379 | 0.0385 | 0.0385 | 0.0012              |
| 3       | 210.53        | 0.0541            | 0.0543 | 0.0571 | 0.0542 | 0.0557 | 0.0551 | 0.0013              |
| 4       | 280.7         | 0.0711            | 0.0768 | 0.0722 | 0.074  | 0.0745 | 0.0737 | 0.0022              |
| 5       | 350.88        | 0.0969            | 0.0943 | 0.1003 | 0.0956 | 0.0973 | 0.0969 | 0.0022              |

Tabla 15. Curvas de calibración de COT

Se calculó la media de las repeticiones obteniendo la ecuación de la recta  $y = 0.0003 X - 0.0008$ , y un coeficiente de correlación de 0.9991 (Gráfica 9).



Gráfica 9. Curvas de calibración COT (W-B)

### 5.2.3. Tratamiento de residuos de Cromo

Los residuos generados por el método de Walkley-Black, son residuos de Cr<sup>6+</sup> y Cr<sup>3+</sup>.

Los residuos de Cr<sup>6+</sup> son tóxicos para el ambiente, por lo que se reduce a Cr<sup>3+</sup> con tiocianato de potasio y se precipita cambiando a pH básico.

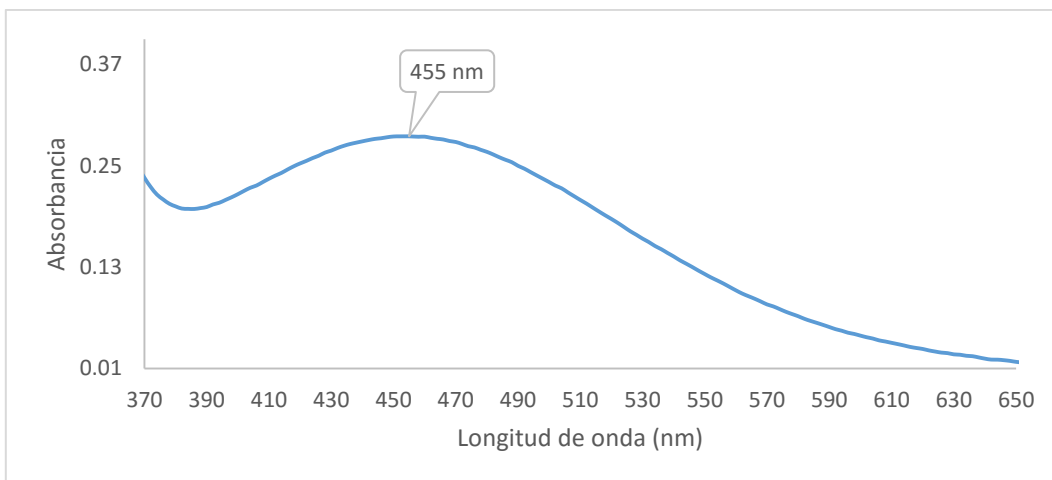
### 5.3. Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton.

Para evaluar el proceso Fenton se determinan parámetros adicionales, que son las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de Fe<sup>2+</sup>.

#### 5.3.1. Determinación espectrofotométrica de peróxido

Para monitorear la degradación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la reacción Fenton, se utilizó el método espectrofotométrico con metavanadato de amonio.

Se obtuvo la longitud de onda de máxima absorción para el complejo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-metavanadato, siendo de 455 nm, (Gráfica 10).



Gráfica 10. Espectro de absorción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MVA

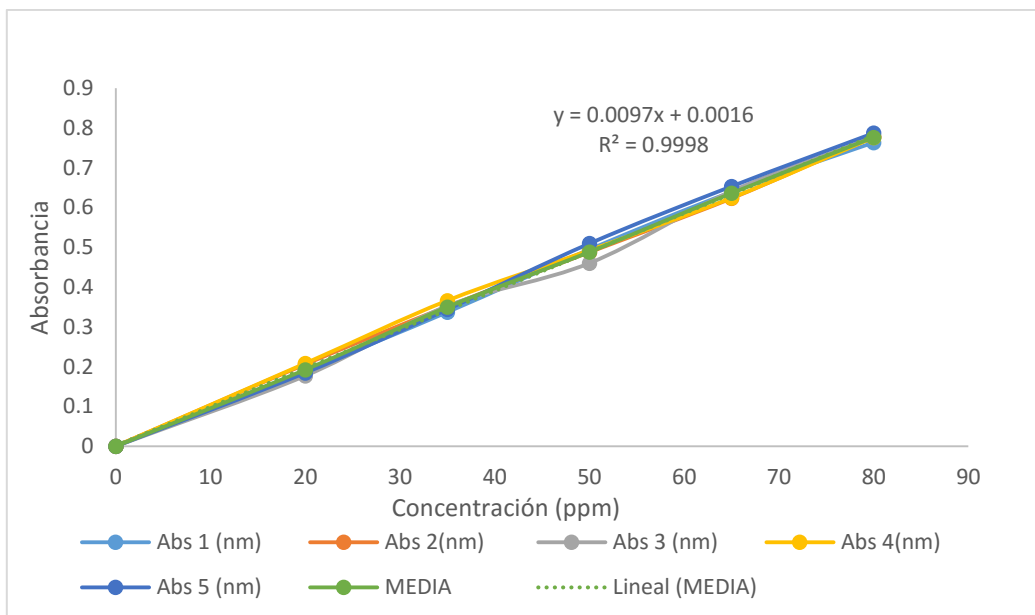
La curva de calibración se hizo por quintuplicado con una concentración de 0 a 80 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 16).

|         |                                     | Repetición (nm) |        |        |        |        |        |                     |
|---------|-------------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
| Sistema | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ppm) | 1               | 2      | 3      | 4      | 5      | Media  | Desviación Estándar |
| Blanco  | 0                                   | 0               | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0                   |
| 1       | 20                                  | 0.1895          | 0.2059 | 0.1771 | 0.2083 | 0.1845 | 0.1922 | 0.0135              |
| 2       | 35                                  | 0.3371          | 0.3513 | 0.3527 | 0.3662 | 0.3440 | 0.3499 | 0.0108              |
| 3       | 50                                  | 0.4947          | 0.4878 | 0.4603 | 0.4926 | 0.5096 | 0.4884 | 0.0179              |
| 4       | 65                                  | 0.6394          | 0.6233 | 0.6411 | 0.6244 | 0.6533 | 0.6361 | 0.0125              |
| 5       | 80                                  | 0.7637          | 0.779  | 0.7773 | 0.7762 | 0.7872 | 0.7766 | 0.0084              |

Tabla 16. Curvas de calibración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MVA

Se calculó la media de las repeticiones para obtener la ecuación de la recta  $y = 0.0097 X + 0.0016$ , obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9998 (Gráfica 11).



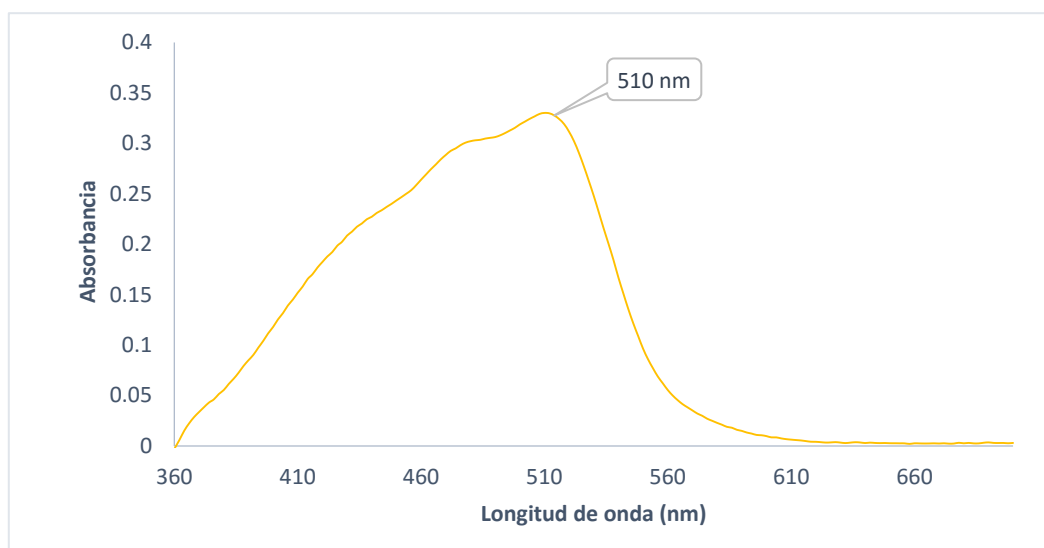


Gráfica 11. Curva de Calibración H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-MVA

### 5.3.2. Determinación espectrofotométrica de Fe<sup>2+</sup>

Para la determinación de Fe<sup>2+</sup> se usó el método espectrofotométrico por el complejo de Fe-(o-fenantrolina).

Se obtuvo la  $\lambda_{\text{máx}}$  para el complejo Fe-o-fenantrolina de 510 nm, (Gráfica 12).



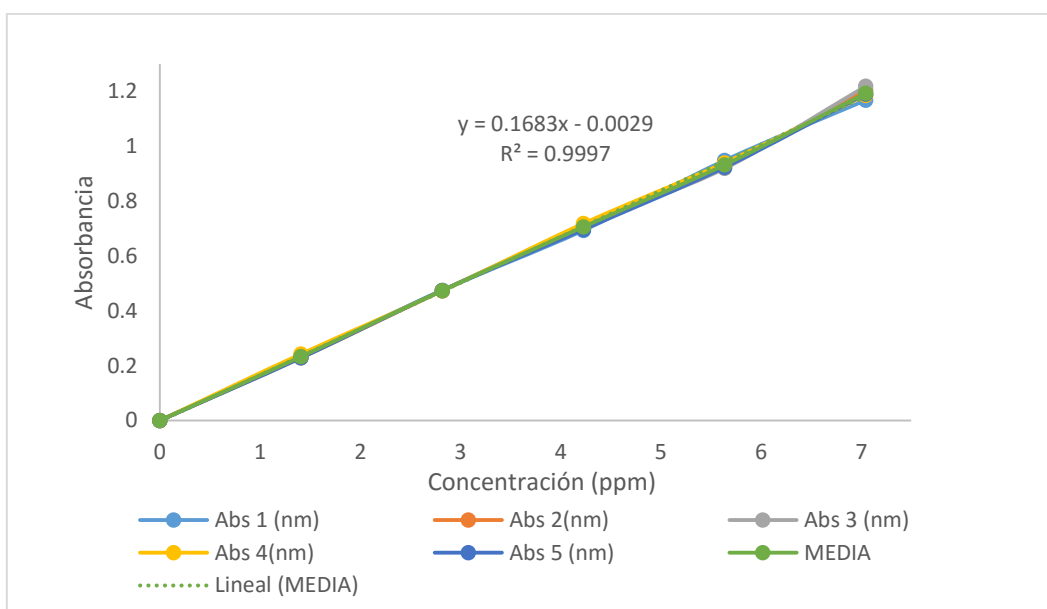
Gráfica 12. Espectro de absorción de Fe-o-fenantrolina

Una vez que se estableció la longitud de onda de máxima absorbancia, se realizó la curva de calibración de Fe<sup>2+</sup>, de 0 a 7 ppm (Tabla 17).

| Sistemas | Fe <sup>2+</sup><br>(ppm) | Repetición<br>(nm) |        |        |        |        | Media  | Desviación<br>Estándar |
|----------|---------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------------|
|          |                           | 1                  | 2      | 3      | 4      | 5      |        |                        |
| Blanco   | 0                         | 0                  | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0                      |
| 1        | 1.41                      | 0.2326             | 0.229  | 0.2328 | 0.2426 | 0.2284 | 0.2329 | 0.0056                 |
| 2        | 2.82                      | 0.4753             | 0.4734 | 0.4743 | 0.4728 | 0.474  | 0.4739 | 0.0009                 |
| 3        | 4.23                      | 0.6935             | 0.7121 | 0.711  | 0.7185 | 0.6969 | 0.7062 | 0.0106                 |
| 4        | 5.64                      | 0.9485             | 0.9297 | 0.9195 | 0.9402 | 0.9236 | 0.9321 | 0.0119                 |
| 5        | 7.04                      | 1.1684             | 1.2054 | 1.2194 | 1.1865 | 1.191  | 1.1938 | 0.0193                 |

Tabla 17. Curvas de Calibración Fe-o-fenantrolina

Para obtener la ecuación de la recta se trabajó con la media de las 5 repeticiones realizadas, obteniéndose un coeficiente de correlación de 0.9998, (Gráfica 13)



Gráfica 13. Curvas de calibración Fe-o-fenantrolina

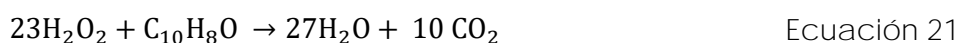
## 5.4. Proceso Fenton

### 5.4.1. Condiciones óptimas para el proceso Fenton

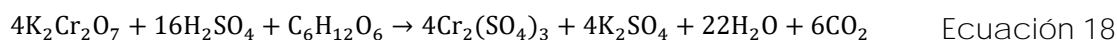
Para determinar la eficacia del proceso Fenton con  $\beta$ -naftol, a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de  $\text{Fe}^{2+}$ , se utilizó el método de combustión húmeda de Walkley-Black, para detectar el carbono orgánico total.

En esta etapa se estudiaron las variaciones de la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  y el tiempo de reacción.

La concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se establece con base a la concentración de  $\beta$ -naftol de acuerdo a la Ecuación 21. Se utilizaron la relación estequiométrica, un 50% y un 100% de exceso estequiométrico



Para obtener el porcentaje de mineralización del  $\beta$ -naftol, se utilizaron las absorbancias obtenidas en la reacción Fenton- $\beta$ -naftol, utilizando las curvas de calibración de carbono orgánico total (método W-B) y la relación estequiométrica entre el  $\text{Cr}^{3+}$  y el  $\text{CO}_2$ , como se muestra en la siguiente Ecuación 18.



Posteriormente, se utiliza la relación estequiométrica entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\beta$ -naftol, de acuerdo a la reacción 21, calculando el porcentaje de mineralización del  $\beta$ -naftol

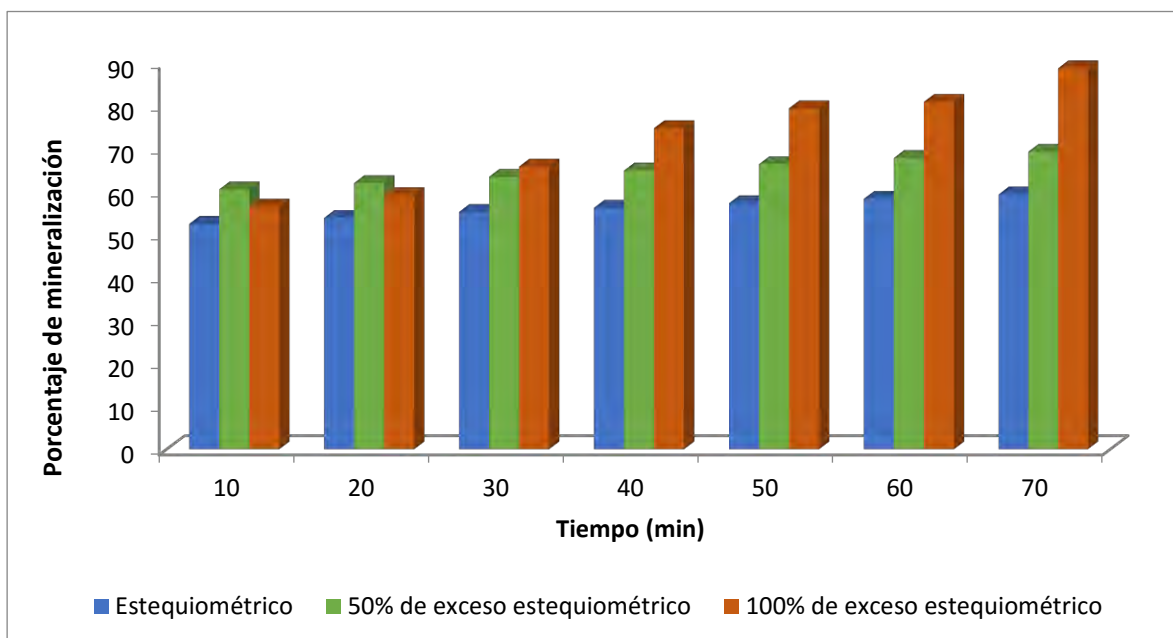
En la Tabla 18 se muestran las pruebas realizadas de carbono orgánico total, para encontrar las concentraciones óptimas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , para lograr la mineralización máxima del  $\beta$ -naftol.

| Concentración de<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (5:1)                                     | Porcentaje de mineralización |        |       |        |        |        |       |
|---|------------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
|   | Tiempo<br>(min.)             | Rep. 1 | Rep.2 | Rep. 3 | Rep. 4 | Rep. 5 | Media |
| Estequiométrico<br>(1086 ppm), Fe <sup>2+</sup><br>217 ppm  | 10                           | 51.63  | 53.26 | 52.55  | 52.90  | 52.72  | 52.61 |
|   | 20                           | 55.31  | 54.59 | 52.95  | 53.77  | 53.36  | 54.00 |
|   | 30                           | 57.35  | 55.92 | 54.08  | 55.00  | 54.54  | 55.38 |
|   | 40                           | 58.44  | 57.25 | 54.73  | 55.99  | 55.36  | 56.35 |
|   | 50                           | 59.53  | 58.58 | 55.49  | 57.04  | 56.27  | 57.38 |
|   | 60                           | 60.63  | 59.91 | 56.26  | 58.09  | 57.17  | 58.41 |
|   | 70                           | 61.72  | 61.24 | 57.03  | 59.13  | 58.08  | 59.44 |
| 50% de exceso<br>estequiométrico de<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1620 ppm),<br>Fe <sup>2+</sup> 324 ppm  | 10                           | 61.14  | 58.58 | 61.95  | 60.27  | 61.11  | 60.61 |
|   | 20                           | 62.47  | 60.93 | 62.77  | 61.85  | 62.31  | 62.07 |
|   | 30                           | 63.80  | 63.28 | 63.59  | 63.44  | 63.51  | 63.52 |
|   | 40                           | 65.13  | 65.64 | 64.41  | 65.02  | 64.72  | 64.98 |
|   | 50                           | 66.45  | 67.99 | 65.23  | 66.61  | 65.92  | 66.44 |
|   | 60                           | 67.78  | 70.34 | 66.05  | 68.19  | 67.12  | 67.90 |
|   | 70                           | 69.11  | 72.69 | 66.86  | 69.78  | 68.32  | 69.35 |
| 100% de exceso<br>estequiométrico de<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2169 ppm),<br>Fe <sup>2+</sup> 434 ppm | 10                           | 56.69  | 58.02 | 57.58  | 54.73  | 57.40  | 56.59 |
|   | 20                           | 58.65  | 60.87 | 58.91  | 59.00  | 58.74  | 59.30 |
|   | 30                           | 64.87  | 66.65 | 65.94  | 66.03  | 66.38  | 62.21 |
|   | 40                           | 77.14  | 76.25 | 76.97  | 70.12  | 76.97  | 69.18 |
|   | 50                           | 79.63  | 78.03 | 80.26  | 79.37  | 79.19  | 73.23 |
|   | 60                           | 81.15  | 80.52 | 80.79  | 81.06  | 82.21  | 80.12 |
|   | 70                           | 87.91  | 89.95 | 88.44  | 88.71  | 90.13  | 89.29 |

Tabla 18. Concentración óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>

El muestreo para determinar la concentración óptima del de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup> durante la reacción Fenton, fue cada 10 minutos de 0 a 70 minutos.

Como se puede apreciar en la Gráfica 14, el porcentaje de mineralización se incrementó a medida que se aumenta la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y del Fe<sup>2+</sup>, lográndose el 89.29 %, cuando se tiene un exceso estequiométrico del 100%.



Gráfica 14. Concentración óptima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>

#### 5.4.2. Proceso Fenton - $\beta$ -naftol

Para aplicar la reacción Fenton en  $\beta$ -naftol, se utilizaron las condiciones establecidas anteriormente; 2176 ppm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100% de exceso estequiométrico) y 434 ppm de Fe<sup>2+</sup>.

El muestreo se realizó cada 10 minutos en un intervalo de 0 a 70 minutos.

En cada muestreo se tomaron cuatro diferentes muestras, una para cada determinación (degradación, mineralización, y para los parámetros adicionales de seguimiento).

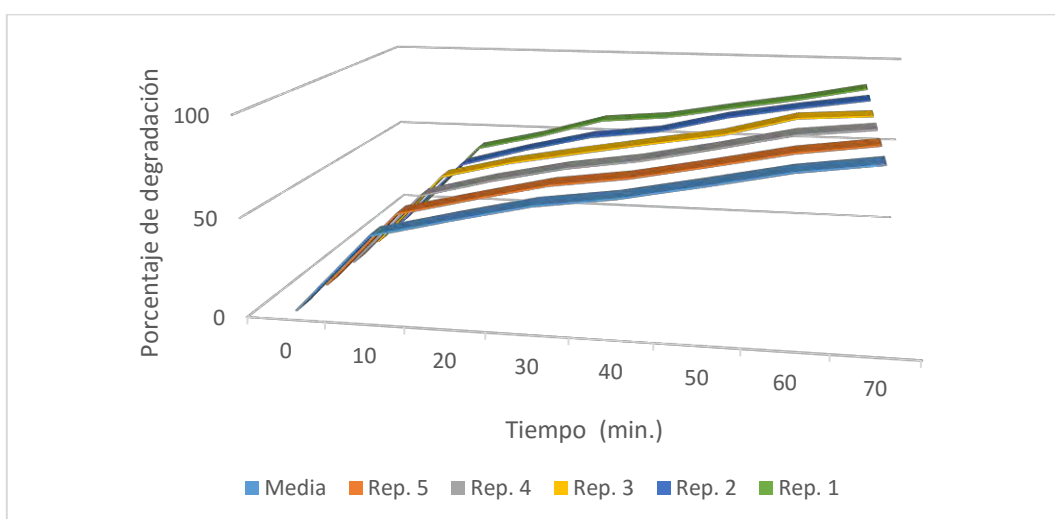
##### 5.4.2.1. Degradación de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton

Para determinar el porcentaje de degradación de  $\beta$ -naftol se partió de una concentración inicial de 200 ppm. De la mezcla de reacción se tomaron alícuotas de 500  $\mu$ L cada 10 minutos.

A los 10 minutos se observa una mayor velocidad de descomposición, disminuyendo gradualmente, lográndose un porcentaje de degradación de 85.37 a los 70 minutos (Tabla 19 y Gráfica 15)

| Tiempo (min.) | Repetición (porcentaje) |       |       |       |       | Media |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     |       |
| 0             | 0                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 10            | 40.40                   | 38.79 | 40.92 | 39.86 | 40.53 | 40.49 |
| 20            | 49.57                   | 49.54 | 50.57 | 50.06 | 50.03 | 50.03 |
| 30            | 60.92                   | 58.81 | 57.79 | 58.30 | 59.04 | 59.02 |
| 40            | 64.32                   | 63.64 | 64.63 | 64.14 | 64.37 | 64.37 |
| 50            | 71.34                   | 73.23 | 71.12 | 72.17 | 72.01 | 72.01 |
| 60            | 77.88                   | 79.94 | 81.61 | 80.78 | 80.12 | 80.10 |
| 70            | 85.52                   | 85.81 | 84.17 | 84.99 | 85.37 | 85.37 |

Tabla 19. **Porcentaje de degradación de  $\beta$ -naftol en el proceso Fenton**



Gráfica 15. **Porcentaje de degradación de  $\beta$ -naftol en el proceso Fenton**

#### 5.4.2.2. **Mineralización de $\beta$ -naftol en el proceso Fenton**

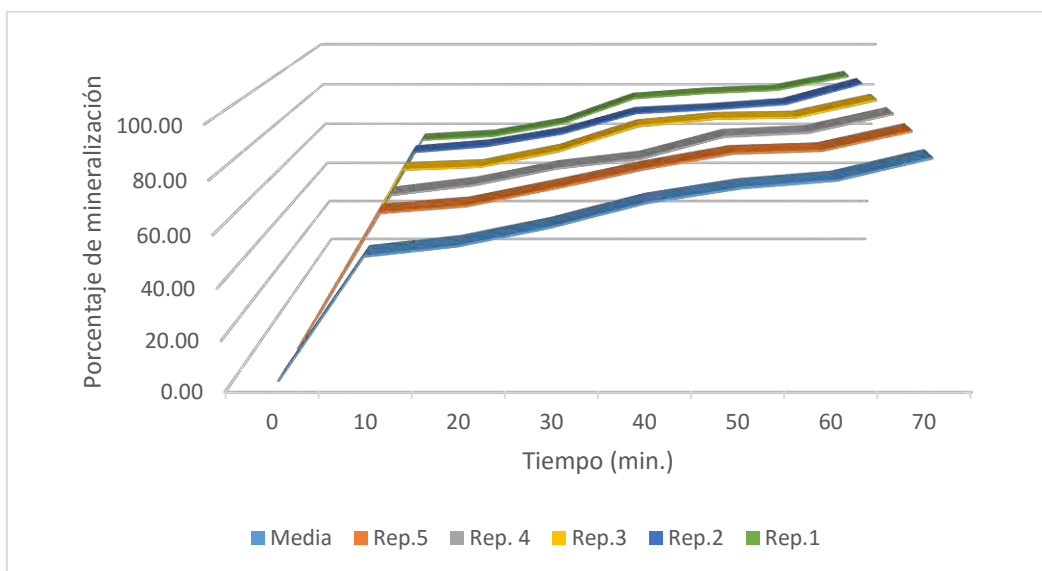
Se tomaron alícuotas de 2.3 ml de la mezcla de reacción y se determinó el COT, eliminando previamente el  $H_2O_2$  y el  $Fe^{2+}$ .

El porcentaje de mineralización obtenido en las 5 repeticiones a diferentes tiempos se reportan a continuación (Tabla 20).

En la Tabla 20 se muestra un 89.29 % de mineralización de  $\beta$ -naftol a un tiempo máximo de 70 minutos.

| Tiempo (min.) | Repetición (porcentaje) |       |       |       |       | Media |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     |       |
| 0             | 0                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 10            | 56.69                   | 58.02 | 57.58 | 54.73 | 57.40 | 56.59 |
| 20            | 58.65                   | 60.87 | 58.91 | 59.00 | 58.74 | 59.30 |
| 30            | 64.87                   | 66.65 | 65.94 | 66.03 | 66.38 | 62.21 |
| 40            | 77.14                   | 76.25 | 76.97 | 70.12 | 76.97 | 69.18 |
| 50            | 79.63                   | 78.03 | 80.26 | 79.37 | 79.19 | 73.24 |
| 60            | 81.15                   | 80.52 | 80.79 | 81.06 | 82.21 | 80.13 |
| 70            | 87.91                   | 89.95 | 88.44 | 88.71 | 90.13 | 89.29 |

Tabla 20. **Porcentaje de mineralización de  $\beta$ -naftol** en el proceso Fenton



Gráfica 16. **Porcentaje de mineralización de  $\beta$ -naftol** en el proceso Fenton

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una tendencia semejante entre el porcentaje de  $H_2O_2$  consumido y el porcentaje de mineralización (Gráficas 16, 17) y se distinguen tres etapas.

Primero, a los 10 minutos de reacción, se observa la mayor generación de radicales hidroxilos ( $HO\bullet$ ), coincidiendo con la velocidad de mineralización de  $\beta$ -naftol, Gráfica 17.

En la segunda, de los 10 a los 40 minutos la concentración de los radicales permanece prácticamente constante, al igual que la velocidad de mineralización.

Finalmente, a los 70 minutos se observa una disminución de la concentración de peróxido con respecto a la estequiometría (10% adicional de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido) esto se explica por la formación de los radicales, recordando que se tiene Fe<sup>2+</sup> en el sistema y cataliza la formación de estos.

En el caso de Fe<sup>2+</sup>, la concentración se mantiene constante y eso nos asegura la formación de radicales HO•, lo que propicia que la degradación y la mineralización continúen.

En la cuantificación de la degradación del β-naftol (Método de Folin-Ciocalteu), los resultados de los primeros 50 minutos no coinciden con los obtenidos en la mineralización, esto se debe a que el método de Folin-Ciocalteu es inespecífico ya que puede verse afectado por otras moléculas reductoras no fenólicas (Ene-dioles, enoles) (Prior, 2005). Este método depende de la oxidación selectiva de sustancias similares fácilmente oxidables y que contribuyen al aparente contenido de fenoles totales (Rover M. R., 2013).

El comportamiento que se muestra en la Grafica 16, coincide con lo observado en las Gráficas 15, 17 y 18, en los 10 primeros minutos se tienen los niveles de degradación más altos así como una mayor generación de radicales hidroxilo (HO•), y una disminución notable de Fe<sup>2+</sup>.

#### 5.4.2.3 Parámetros adicionales de seguimiento de la reacción Fenton

- Determinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

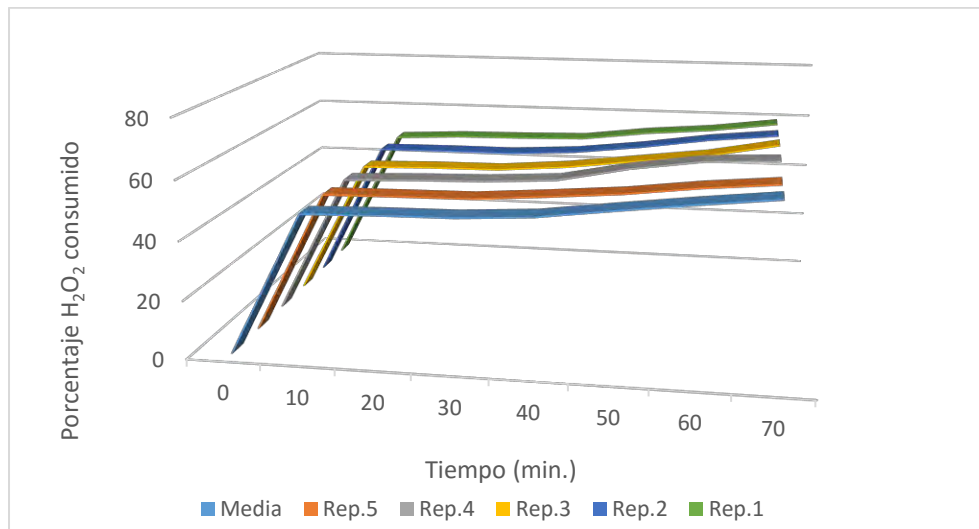
Para cada muestreo se tomaron 370 μL de la mezcla de reacción.

En la Tabla 21 se muestra el porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido en las 5 repeticiones, a cada intervalo de tiempo.

| Tiempo (min) | Repetición (porcentaje) |       |       |       |       | Media |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     |       |
| 0            | 0                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 10           | 49.00                   | 49.15 | 47.63 | 48.38 | 48.99 | 48.63 |
| 20           | 50.19                   | 49.42 | 48.27 | 49.28 | 49.36 | 49.30 |
| 30           | 50.54                   | 49.43 | 48.49 | 49.87 | 49.65 | 49.60 |
| 40           | 51.11                   | 50.80 | 50.42 | 51.29 | 51.43 | 51.01 |
| 50           | 54.12                   | 53.61 | 53.46 | 56.22 | 53.40 | 54.16 |
| 60           | 56.12                   | 57.16 | 56.45 | 59.70 | 56.39 | 57.16 |
| 70           | 59.26                   | 59.61 | 61.04 | 60.69 | 58.59 | 59.84 |

Tabla 21. Porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido en el proceso Fenton

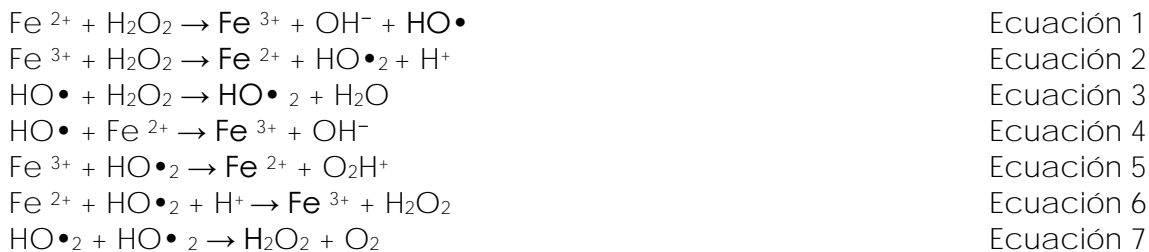




Gráfica 17. Porcentaje de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido en el proceso Fenton

Como se puede observar en la Gráfica 17, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estequiométrico se consume por la reacción Fenton-β-naftol a los 30 minutos.

El exceso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gastado después de los 30 minutos, se debe al radical HO• que se encuentra en el sistema (de acuerdo a las siguientes Ecuaciones) y no es detectado por el método.



- Determinación de Fe<sup>2+</sup>

La determinación del Fe<sup>2+</sup> es importante porque esta especie es necesaria para la formación de radicales libres de acuerdo a las Ecuaciones 1 y 2.

En la Tabla 22 se muestra el porcentaje de Fe<sup>2+</sup> en cada repetición, a cada tiempo.

| Tiempo (min.) | Repetición (porcentaje) |       |       |       |       | Media |
|---------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     |       |
| 0             | 100                     | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 10            | 85.73                   | 85.36 | 85.25 | 84.83 | 85.34 | 85.31 |
| 20            | 85.78                   | 85.79 | 85.65 | 85.71 | 85.75 | 85.74 |
| 30            | 86.24                   | 86.32 | 86.26 | 86.22 | 86.25 | 86.26 |
| 40            | 86.51                   | 86.41 | 86.34 | 86.33 | 86.41 | 86.40 |
| 50            | 86.61                   | 86.39 | 86.34 | 87.23 | 86.62 | 86.63 |
| 60            | 87.34                   | 87.24 | 87.12 | 87.39 | 87.30 | 87.28 |
| 70            | 87.50                   | 87.35 | 87.81 | 87.43 | 87.44 | 87.49 |

Tabla 22. Porcentaje de Fe<sup>2+</sup> en el proceso Fenton

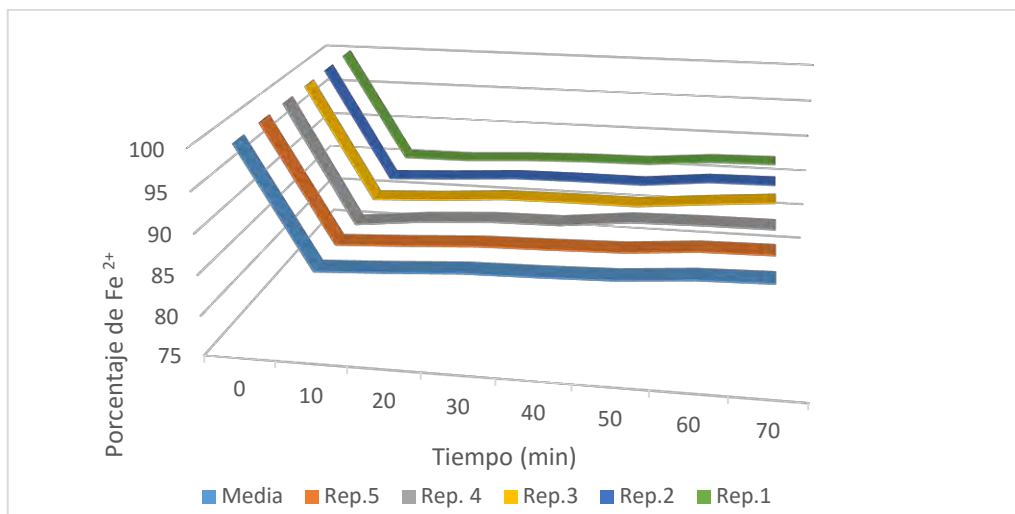
En la Gráfica 18 se observa, que de 0 a 10 minutos hay una disminución del Fe<sup>2+</sup>, y posteriormente de 20 a 70 minutos el Fe<sup>2+</sup> permanece prácticamente constante. De acuerdo a Joseph J. Pignatello, (2006), en general, la reacción 2 es más lenta que la reacción 1, por lo tanto, la segunda reacción puede llegar a ser la etapa limitante de la velocidad.



Ecuación  
15



Ecuación 2



Gráfica 18. Porcentaje de Fe<sup>2+</sup> en el proceso Fenton

## 5.5. Proceso foto Fenton

Para llevar a cabo el proceso foto-Fenton- $\beta$ -naftol se utilizaron leds UV/Vis que emiten radiación a una longitud de onda entre 365 y 465 nm.

Se manejaron las mismas condiciones de la reacción Fenton, un 100% de exceso estequiométrico de  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (5:1), un tiempo de reacción de 70 minutos (muestreos cada 10 minutos), con la variante de que la muestra se irradia con luz UV/Vis y la misma concentración de  $\beta$ -naftol.

El comportamiento del  $H_2O_2$  durante el proceso foto-Fenton fue similar al reportado anteriormente en el proceso Fenton; el  $H_2O_2$  mostró una generación máxima de radicales  $HO\cdot$  a los 10 minutos, que posteriormente se mantiene y aumenta por la misma irradiación y por el exceso de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$ .

La tendencia del  $Fe^{2+}$  no cambia, en comparación con el proceso Fenton, ya que muestra un rápido consumo de  $Fe^{2+}$  en las primeras etapas, y posteriormente se mantiene constante hasta el final de la reacción.

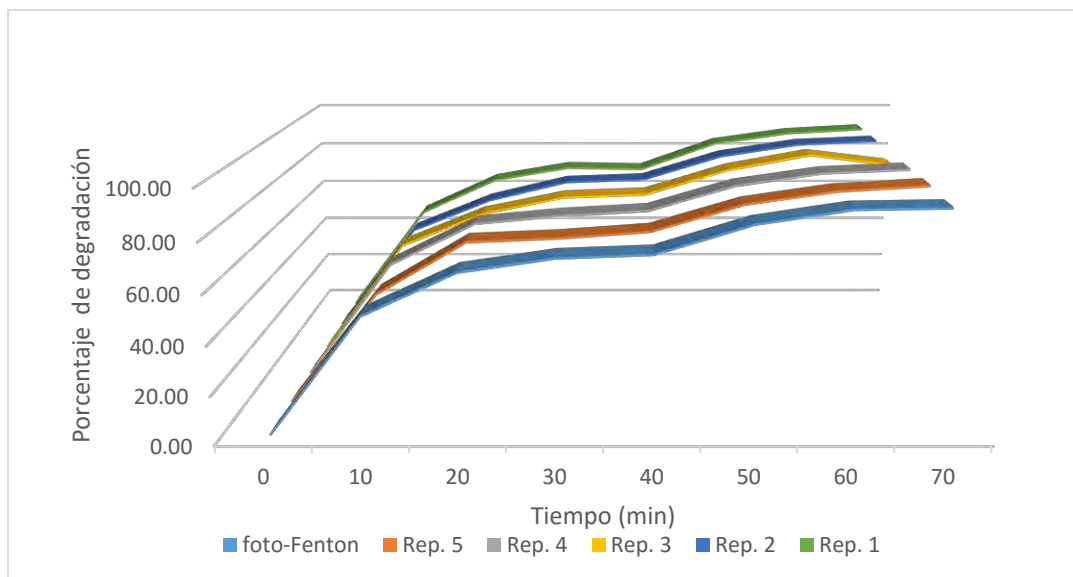
La irradiación con luz UV/Vis en el proceso Fenton provocó cambios en la velocidad y el porcentaje de degradación y mineralización del  $\beta$ -naftol como se muestra a continuación.

### 5.5.1. Degradación de $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton

En Tabla 23 y Gráfica 19 se muestran los resultados obtenidos de la degradación de  $\beta$ -naftol por el proceso foto-Fenton.

| Tiempo (min) | Repetición (porcentaje) |       |       |       |       | Media        |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|--------------|
|              | 1                       | 2     | 3     | 4     | 5     |              |
| 0            | 0                       | 0     | 0     | 0     | 0     | 0            |
| 10           | 48.59                   | 47.63 | 48.95 | 49.43 | 46.62 | 48.25        |
| 20           | 65.32                   | 62.40 | 63.83 | 67.53 | 68.37 | 65.49        |
| 30           | 71.59                   | 71.30 | 71.39 | 71.06 | 69.96 | 71.06        |
| 40           | 70.91                   | 72.61 | 72.81 | 73.19 | 72.69 | 76.44        |
| 50           | 83.97                   | 83.88 | 83.99 | 84.06 | 83.70 | 83.92        |
| 60           | 89.24                   | 89.56 | 90.87 | 89.41 | 89.12 | 89.64        |
| 70           | 91.24                   | 91.14 | 86.32 | 91.09 | 91.35 | <b>92.23</b> |

Tabla 23. Porcentaje de **degradación de  $\beta$ -naftol** en el proceso foto-Fenton

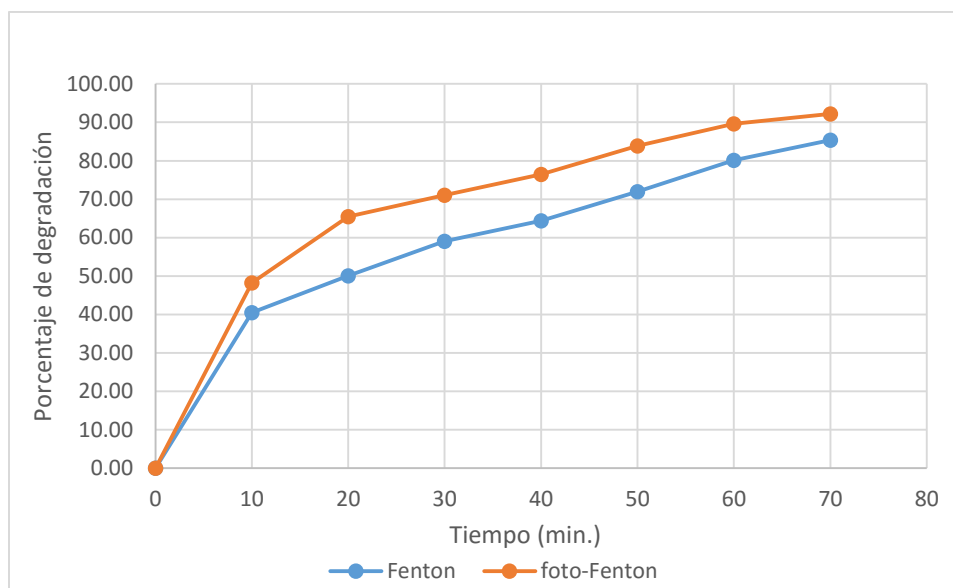


Gráfica 19. Porcentaje degradación de  $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton

En la Tabla 24 y la Gráfica 20 se muestra la comparación de los resultados de los procesos, foto-Fenton tiene un comportamiento similar al proceso Fenton; sin embargo, se observa un aumento de la degradación en cada muestreo, obteniendo al finalizar la reacción un 92.23 %, contra el 85.37 % del proceso Fenton.

| Tiempo (min.) | Fenton (%) | foto-Fenton (%) |
|---------------|------------|-----------------|
| 0             | 0.00       | 0.00            |
| 10            | 40.49      | 48.25           |
| 20            | 50.03      | 65.49           |
| 30            | 59.02      | 71.06           |
| 40            | 64.37      | 76.44           |
| 50            | 72.01      | 83.92           |
| 60            | 80.10      | 89.64           |
| 70            | 85.37      | 92.23           |

Tabla 24. Comparativo de la degradación de  $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton.



Gráfica 20. **Comparativo de la degradación de  $\beta$ -naftol** en los procesos Fenton y foto-Fenton.

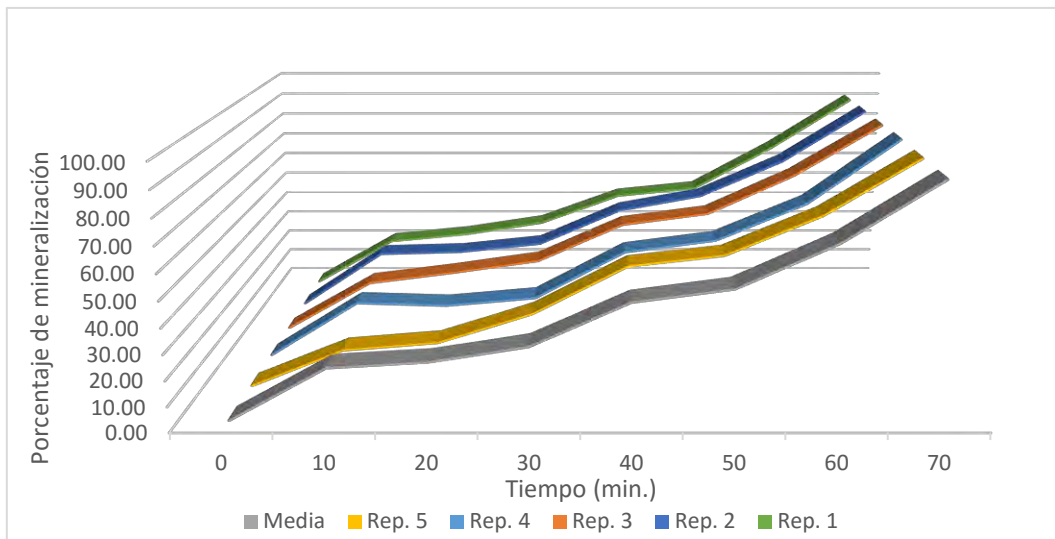
#### 5.5.2. Mineralización del $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton

Los resultados obtenidos de la mineralización de  $\beta$ -naftol durante el proceso Foto-Fenton se muestran en la Tabla 25.

| Tiempo (min.) | Repeticiones (porcentaje) |       |       |       |       | Media |
|---------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | 1                         | 2     | 3     | 4     | 5     |       |
| 0             | 0.00                      | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  |
| 10            | 59.91                     | 60.52 | 60.42 | 60.52 | 57.05 | 59.68 |
| 20            | 62.67                     | 62.88 | 61.85 | 62.16 | 58.58 | 61.63 |
| 30            | 64.61                     | 65.53 | 65.02 | 62.98 | 64.51 | 64.53 |
| 40            | 72.59                     | 73.72 | 71.36 | 64.51 | 74.13 | 71.26 |
| 50            | 75.97                     | 76.17 | 76.07 | 74.43 | 76.27 | 75.78 |
| 60            | 84.05                     | 84.66 | 83.64 | 82.20 | 80.06 | 82.92 |
| 70            | 95.60                     | 95.70 | 89.26 | 95.50 | 95.30 | 94.27 |

Tabla 25. **Porcentaje de mineralización del  $\beta$ -naftol** en el proceso foto-Fenton

Nótese que para un tiempo de exposición de 70 min se logra un 94.27 % de mineralización del  $\beta$ -naftol (Gráfica 21).

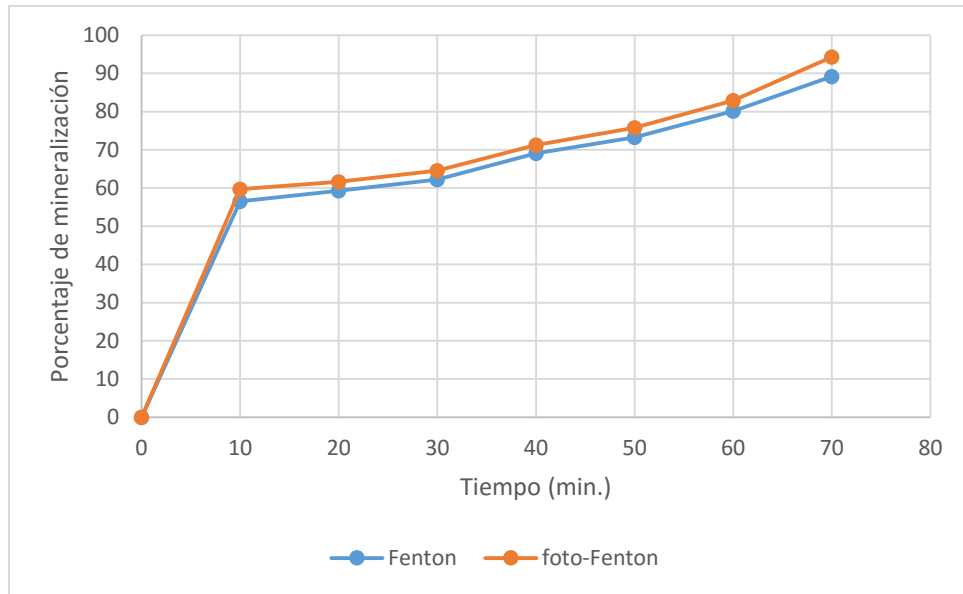


Gráfica 21. Porcentaje de mineralización del  $\beta$ -naftol en el proceso foto-Fenton

En la Tabla 26 y la Gráfica 22 se muestra la comparación de los resultados de los procesos, foto-Fenton tiene un comportamiento similar al proceso Fenton; sin embargo, se observa un aumento de la mineralización en cada muestreo, obteniendo al finalizar la reacción un 94.27 %, contra el 89.29% del proceso Fenton.

| Tiempo (min.) | Fenton (%) | foto-Fenton (%) |
|---------------|------------|-----------------|
| 0             | 0          | 0               |
| 10            | 56.59      | 59.68           |
| 20            | 59.30      | 61.63           |
| 30            | 62.21      | 64.53           |
| 40            | 69.18      | 71.26           |
| 50            | 73.24      | 75.78           |
| 60            | 80.13      | 82.92           |
| 70            | 89.29      | 94.27           |

Tabla 26. Comparativo de la mineralización de  $\beta$ -naftol en los procesos Fenton y foto-Fenton.



Gráfica 22. **Comparativo de la mineralización de  $\beta$ -naftol** en los procesos Fenton y foto-Fenton.

Como puede observarse en ambos procesos, se obtuvieron mejores resultados utilizando la irradiación UV/Vis. Por lo que sería conveniente estudiar el proceso utilizando la radiación UVC.



# CONCLUSIONES



## 6. Conclusiones

Las condiciones óptimas de operación de la combustión húmeda de Walkley-Black como método para la determinación del carbono orgánico total fueron: 50 % de exceso estequiométrico de dicromato de potasio, un tiempo de reacción de 30 minutos, con agitación.

En la mineralización del  $\beta$ -naftol por el proceso Fenton, se encontró que las condiciones más adecuadas fueron utilizar un exceso estequiométrico del 100% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con una relación  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (5:1) y un tiempo de reacción de 70 minutos.

La degradación del  $\beta$ -naftol obtenida por el proceso fenton fue de 85.37 % y de 92.23% en un tiempo de 70 minutos.

La mineralización del  $\beta$ -naftol obtenida por el proceso fenton fue de 89.27% y de 94.27% en un tiempo de 70 minutos.

## Referencias

- Ainhoa Rubio-Clemente, E. L. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad, Volumen 16, No. 2,,* p. 211 - 223.
- Allison, L. (1965). Organic soil carbon by reduction of chromic acid. *Soil Science*, 40:311-320.
- Andreozzi, R. C. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". . *Catalysis Today*, 53,, pp. 51-59.
- Andreozzi, R. C. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today*, 53,, pp. 51-59.
- APHA. (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*, 17. Washington: APHA-AWWA- WPCF,.
- Arroyave-Rojas. (2010). Fotodegradación del pesticida Mertect empleando fotofenton con lámpara de luz ultravioleta. *Avances en Investigación Formativa*, 296.
- Arroyave-Rojas, J. A. (2012). Degradación del colorante Rojo Punzo empleando el reactivo de Fenton. *V Congreso Internacional por el Desarrollo Sostenible y el Medio Ambiente*, 48-59.
- Arslan-Alaton I., T. G.-H. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. . *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry,,* 202, 142-153.
- Atoui, A. K. (2005). Tea and herbal infusions: Their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chemistry*, 89, 27-36.
- Aurioles-López, V. L.-M. (2011). Procesos avanzados de oxidación y su aplicación en alimentos. . *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*, 5(1), 22-31.
- Bigda, R. J. (1995). Consider Fenton chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.,* v. 91, n. 12, , p. 62-66, .
- Blanco, J., & Malato, S. (1996). "*Tecnología de Fotocatálisis Solar, Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales*". España.: Escobar impresores, 31, CIEMAT. .

- Both H., (1999-2014). *Naphthalene derivatives*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry . NY.: John Wiley & Sons.
- Brillas, E. G. (2008). "Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes using a BDD anode and electrogenerated H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> with Fe(II) and UVA light as Catalysts". . *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26, pp. 15-46.
- Brillas, E., & Sauleda, R. y. (1998). Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electr-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes. . *J. Electrochem. Soc*, 145, (3), , 759-765.
- Huang C. (1999). Advanced Chemical oxidation :its present role and potential future in hazardous Waste treatment. *Waste manage* 13, 361-377.
- Cabala P. (2005). *Estudio de la utilización de la reacción de Fenton para la detoxificación de efluentes de blanqueo de celulosa*. . Universidad de Concepción: Informe de Habilitación Profesional, Facultad de Ingeniería. .
- Cáceres (2002). *Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar*. . España.: Tesis doctoral, Universidad de Almería. .
- Caceres Vazquez, J. (2002). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto sola. En J. Caceres Vazquez, *TESIS DOCTORAL* (pág. 368). Almería: Departamento de Hidrogeología y Química Analítica Universidad de Almería.
- Caffin, N. D. (2004). Developing index of quality for Australiand tea. *Australian Government Rural Industries Research and Development Corporation, RIRDC Publication No. 04/033*.
- Cañizares, Domínguez, .., & Rodrigo, M. (2002). Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes on Synthetic Diamond Thin Film Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (17) pp., pp. 4187-4194.
- Carneiro, P. N. (2007). "Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, 74, , pp. 127-132.
- Casado, J., Fornaguera, J., & Galan, M. ( 2005). Mineralization of Aromatics in Water by Sunlight-Assisted Electro-Fenton Technology in a Pilot Reactor. *Environ.Sci. Technol.* 39 (6), pp. 1843-1847.
- Castillo, J. M. (2000). Mineralización de colorantes por foto-fenton. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua* , 1-8.

- Chen. (2001). Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under UV and visible radiation. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 138: 139-146.
- Cicco, M. L. (2009). , M. Viggiano, V. Lattanzio. *Microchemical Journal*, 107-110.
- Comninellis C., K. A. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. . *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, , 83, 769-776.
- De Laat, J. Y. (1999). "Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism y kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.* 33, pp. 2726-2732. .
- Domènech, X. (2004). "*Procesos avanzados de oxidación para la remoción de contaminantes*. Madrid: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea.PP. 152-169
- Dreisbach, R. (1980). *Handbook of poisoning: prevention, diagnosis, and treatment*. EEUU: Lange Medical Publications.
- Eaton, A., & Clesceri, L. (2005). *Greenberg, A. "Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater"*. Washington:: American Public Health Association (APHA).
- Eaton, A., Clesceri, L., & Rice, E. (2005). *Greenberg, A. "Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater"*. Washington:: American Public Health Association (APHA).
- Elias, X. (2012). *Reciclaje de residuos industriales;residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. Madrid: Ediciones Diaz de Santos.
- Esplugas, C. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35, (4), 1047-1051.
- Everette, J. D. (2010). Thorough study of reactivity of various compound classes toward the Folin-Ciocalteu reagent. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 8139-8144.
- Feng H., Yue, P. (2003). Anovel laponite Clay-based Fe Nanocomposite and Its photo-catalytic Activity in photo-assisted degradation of orange II. *Chemical Engineering Science*., 58,679-685.
- Fernandez N. R. (2007). Aplicación del analisis del ciclo de la vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación. En N. R.

Fernandez, *Tesis para el grado de Doctorado en Ciencias Ambientales* (pág. 189). Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona.

Fluka analytical, S.-A. C. (09 de 11 de 2000). 47641 Folin-Ciocalteu's phenol reagent. Obtenido de 47641 Folin-Ciocalteu's phenol reagent: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Datasheet/6/47641dat.pdf>

Folin O., Denis, W. (1915). A colorimetric method for the determination of phenol (and derivatives) in urine. *Journal of Biological Chemistry*, 22 (2),305-308.

Folin, O. C. (1927). On tyrosine and tryptophan determinations in proteins. *The journal of Biological Chemistry*, 73, 627-650.

Forero J. (2005). Advanced oxidation processes as phenol treatment in industrial sewage. *Ciencia y Tecnología del Futuro*, 3, 97-109.

Gallard, H., De Laat, J. (2001). Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, 42, 405-413.

Garces G. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista Lasallista de investigación Vol. 2 No 2*, 15-18.

Garces Giraldo, L. F., & Mejía Franco, E. A. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de investigación Vol 1, No 1*, 83-92.

Garcia, J. (2007). *Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. . Barcelona.: Departamento de Química, Universitat Autònoma de Barcelona.

García-Gómez (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Revista Química Viva - Número 2*, 1-10.

Graham, E. (1948). Determination of soil organic matter by means of photoelectric colorimeter. *Soil Science*, 65:181-183.

Grant. (1986). *Toxicology of the Eye*. Springfield: Charles C. Thomas Publisher.

Handbook, E. U. (1998). *EEUU. Patente nº EPA 16251R-981004*.

Hanna. (2008). Synthesis of the mixed oxides of iron and quartz and their catalytic activities for the Fenton-like oxidation. . *Catal. Commun.*, 9: 955-959.

- Haynes. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca raton : CRC Press LLC.
- He, F. L. (2004.). Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process. . *J. Zhejiang Univ. Sci.*, v. 5, n. 2, , p. 198-205, .
- Hermosilla, D. C. (2009). Optimizing the treatment of landfill by conventional Fenton and photo-Fenton processes. . *Sci. Total. Environ.* , 407: 3473-3481.
- Hincapié-Mejía. (2011). Fotocatálisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel. *Informacion Tecnologica*, Vol. 2 33-42 pag.
- Huang, C. Z. (1999). Advanced Chemical oxidation :its present role and potential future in hazardous Waste treatment. *Waste manage* 13, 361-377.
- Jayson, G. G. (1973). "Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution". . *J. Chem. Soc.* 69, pp. 1597-1607.
- Joseph J. Pignatello, E. O. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1-84.
- Kang w. H. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. . *Water Res.* , 34: 2786-2790.
- Kim S. V. (1998). Degradation of or ganic pollutants by the photo-Fenton process. *Chem. Eng. Technol.* 21, 187-191.
- Krieger S. (1992). *Hazardous Materials Toxicology-Clinical Principles of Environmental Health*. Baltimore: Williams and Wilkins.
- Kuo M., (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*,, 26, 881-886.
- Magalhaes M. S. (2008). *Lima Patente nº Acta 613*, 1-18.
- Lewis, R. (2007). *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. New York: Jonh Wiley & Sons.
- Li, P. W. (2005). Separation of tea polyphenol from green tea leaves by a combined CATUFM-adsorption resin process. *Journal of food Engenering*, 67,253-260.
- Liang Y., (2003). Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour diference of tea infusions. *Food Chemistry*, 80, 283-290.
- Litler, N. Q. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wasterwater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 217-241.

- Luis Fernando G. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de catalisis. *REVISTA LASALLISTA DE INVESTIGACIÓN - VOL. 2*, 15-18.
- Litler, N. Q. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 217-241.
- Malato Rodríguez, S. (2001). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. *Ciemat*, 189 p.
- Malato, S. B., & Caceres, J. (2002). Photocatalytic treatment of water- soluble pesticides by photo – Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. . *Cat. Today* , 76, 20-220.
- Marzuli. (1991). *Maibach Dermatotoxicology*. New York: Hemisphere Publishing.
- Medina, M. (2011). Simple and rapid method for the analysis of phenolic compounds in beverages and grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 1565-1571.
- Milde, L. (1994). *Handbook of data on Organic compounds*. Boca raton: CRC Press.
- Modirshahla, N. B. (2007). "Decolorization y mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton y photo-Fenton processes". *Dyes y Pigments*, 73,, pp. 305-310.
- Morales Perez, A. (2013). *Sistemas de inactivación de huevos de Ascaris suum presentes en agua basados en nanocatalizadores de óxidos de hierro soportaos en carbón activado y zeolitas*. . México.: Tesis doctoral, II-UNAM .
- Mouset, E. (2016). A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, 189–198.
- Nesheiwat, F. K. (2000). Clean contaminated sites using Fenton´s Reagent. *Chemical Engineering Progress Vol.96, No 4*, pp. 61-66.
- Neyens E., B. J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*,, 98, 33-50.
- Nogueira, R. S. (2005). Influence of the iron source on the solar photo- Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Solar Energy*, V. 79, Norma NCh 2313/19, p. 384-392, .
- Núñez, L. G.-H. (2007). Study of kinectic parameters related to the decolourization and mineralization of relativa dyes from textile dyeing Fenton and photo-Fenton processes . *Dyes and Pigments*, 647-652.

- O'Neil (2013). *The Merck Index -An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Obanda, M. (1997). Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of kenyan black teas. *Journal of the science of Food and Agriculture*, 74, 209-215.
- Panizza, M., & Cerisola. (2001). Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent. *Water Research*, 35, (16), 3987-3992.
- Parag R. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, , 8, 501-555.
- Parra, S. P. (2001). Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water. *Catalytic and Technological Aspects*. , THÈSE NO 2470. EPFL .
- Parra, S. P. (2001). Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a Contribution to the Detoxification of Water: . *Catalytic and Technological Aspects*., THÈSE NO 2470. EPFL.
- Pérez M., T. F. (2001). Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36, 2703-2710.
- Pérez M., T. F. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions. . *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 63-74.
- Peterson, G. (1979). (1979). Review of the Folin protein quantitation method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall. *Analytical biochemistry*. , 100: 201-220.
- Pignatello, J. O. (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction y Related Chemistry", . *Critical Reviews in Environmental Science y Technology*. 36,, pp. 1-84.
- Pohanish, R. (2012). *Sittig's Handbok of toxic and Hazardous Chemical Cancinogens*. Waltham: Andrew.
- Poloni, M. M. (2004). Degradación fotocatalítica de un derivado del 4,4'- BIS(1,3,5-triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfonato en Solución Acuosa por el Proceso foto-fenton (UV/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). *Scientia et Technica Año X*, n. 24.



- Prior, R. L. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 4290–4302.
- Quiroz, M. A.-H. (2011). Advanced oxidation processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. En M. Stoytcheva, *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. Vienna, Austria: InTech., 685-730.
- Rodriguez, M. (2003). *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Barcelona: Memoria para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química Universidad de Barcelona.
- Rojas, J. (2008). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *R*, 27-34.
- Rosell, R., & Galantini, J. G. (2001). Soil organic matter evaluation En: R Lal; J Kimble; R Follett & B Stewart (eds). *Assessment*. Lewis Publishers, USA., Pp. 311-322.
- Rossetti, G. A. (2001). Degradación de un contaminante orgánico en solución acuosa por medio de la reacción de Foto-Fenton empleando radiación UV solar. *Avances en energías renovables y medio ambiente, Argentina*, v. 5, p. 37- 42.
- Rossetti, G. A. (2004). Descomposición de ácido fórmico a distintas temperaturas empleando la reacción de Fenton asistida con radiación UV solar. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Argentina*, v. 8, n. 1, p. 37-42, .
- Safazadeh-Amiri, A. B. (1996). Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water. *Water Res.* 31 (12) , pp. 2079–2085 .
- Singleton, V. L. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-photogistic acid reagents. *American Journal of Enology*, 16, 144-158.
- Sirtori C, Z. A. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Reserch* 43: , 661-668.
- Skoog, D. y. (1975. ). *Análisis Instrumental*. . México : Iberoamericana S.A de CV.
- Solar, M. C. (2009). MINERALIZACIÓN DE COLORANTES POR FOTO-FENTON. *Instituto Mexicano de la Tecnología del agua*, 1-8.
- Solis López, M. (2009). *Inactivación de huevos Ascaris sum presentes en agua mediante el proceso Fenton y con luz UV*. México: Tesis de maestría, II- UNAM.

- Solis, M. D. (2014). *Chapter 10 Assessment of copper slag as a sustainable Fenton-type photocatalyst for water disinfection. Water reclamation and sustainability*,. edited by Satinder Ahuja.: Editado por Elsevi.
- Soon, H. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269:1-16.
- Turkmen, N. (2006). Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. *Food Chemistry*, 835-841.
- Umar, M. A. (2010). Trends in the use of Fenton, electro Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. . *Waste Management*, 30: 2113-2121.
- W.H.Glaze, J. D. (1987). Chemistry of water treatment processes involving ozone, Hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozono: Science and Engineering* 9, 224-230.
- Walkley, A. Y. (1934). A examination of the Degjtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of cromic acid titration method. *Sol Sci.*, 37:29-38.
- Wang, Y. H. (1999). "Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions". *Wat. Res.* Vol. 33, No. 9, pp. 2031-2036.
- Wright, L. P. (2000). Analysis of caffeine and flavan-3-ol composition in the fresh leaf of camellia sintesis for predicting the quality of the black tea produced in central and southern Africa. *Journal of the science of food and agriculture*, 80, 27-36.
- Yalkowsky (2010). *Handbok of Aqueous Solubility Data Secon Edition*. CRC Pres: Boca raton.
- Zhao, J. (2010). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. J. . *Hazard. Mater.* , 176: 569-574.
- Zhou, M., Dai, Q., Lei, L., Ma, C., & Wang, D. L. (2005). Life Modified Lead Dioxide Anode for Organic Wastewater Treatment: Electrochemical Characteristics and Degradation Mechanism. *Environ Sci. Technol.* 39, pp. 363-370 .

## Bibliografía

- Bronstein, C. P. (2007). *Emergency Care For Hazardous Material Exposure*. St. Louis : Elsevier Mosby.
- Castro-Peña, L. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*, 17.
- Elias, X. (2012). *Reciclaje de residuos industriales; residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- Esplugas, C. (2001). Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35, (4), 1047-1051.
- Forero J.,(2005). Advanced oxidation processes as phenol treatment in industrial sewage. *Ciencia y Tecnología del Futuro*, 3, 97-109.
- Panizza, M., & Cerisola. (2001). Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Electrogenerated Fenton's Reagent. *Water Research*, 35, (16), 3987-3992.
- Pohanish, R. (2012). *Sittig's Handbook of toxic and Hazardous Chemical Carcinogens*. Waltham: Andrew.
- Poloni, M. M. (2004). Degradación fotocatalítica de un derivado del 4,4'- BIS(1,3,5-triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfonato en Solución Acuosa por el Proceso
- Rodríguez, J. (2010). Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. *ecnologías de tratamiento de aguas para su reutilización*, 218.
- Skoog, D. y. (1975. ). *Análisis Instrumental*. . México : Iberoamericana S.A de CV.
- Turkmen, N. (2006). Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous tartrate and Folin-Ciocalteu methods. *Food Chemistry*, 835-841.
- Umar, M. A. (2010). Trends in the use of Fenton, electro Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. . *Waste Management*, 30: 2113-2121.
- USEPA. (2 de september de 2014). *Pollution Prevention and Toxics*. Obtenido de Chemical Data Reporting Database 2-Naphthalenol: [http://iava.epa.gov/oppt\\_chemical\\_search/](http://iava.epa.gov/oppt_chemical_search/)

